

Über Carbonate und Oxide
(V)- und (VI)-wertiger Actiniden

Reinhard Marquart

1981

Über Carbonate und Oxide (V)- und (VI)-wertiger Actiniden

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Reinhard Marquart
aus
München

1981

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Weigel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1981



DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Das Gedächtnis ist ein wunderbares Organ, das uns
in der Lage versetzt, alles, was wir erleben,
zu speichern und abzurufen.

Am 1. April 1914

Sehr geehrte Eltern,
Ich habe heute einen Brief von einem
Freund erhalten, der mir erzählt hat,
dass er in der letzten Zeit sehr viel
über das Gedächtnis nachgedacht hat.
Er sagt, dass es ein wunderbares Organ
ist, das uns in der Lage versetzt,
alles, was wir erleben, zu speichern
und abzurufen.

Ich finde das sehr interessant, denn
ich habe auch oft darüber nachgedacht.
Ich finde, dass das Gedächtnis ein
wunderbares Organ ist, das uns in
der Lage versetzt, alles, was wir
erleben, zu speichern und abzurufen.

Am 1. April 1914

Meinen lieben Eltern

Ich habe heute einen Brief von einem
Freund erhalten, der mir erzählt hat,
dass er in der letzten Zeit sehr viel
über das Gedächtnis nachgedacht hat.

Meinen lieben Eltern

Ich finde das sehr interessant, denn
ich habe auch oft darüber nachgedacht.
Ich finde, dass das Gedächtnis ein
wunderbares Organ ist, das uns in
der Lage versetzt, alles, was wir
erleben, zu speichern und abzurufen.
Ich finde das sehr interessant, denn
ich habe auch oft darüber nachgedacht.
Ich finde, dass das Gedächtnis ein
wunderbares Organ ist, das uns in
der Lage versetzt, alles, was wir
erleben, zu speichern und abzurufen.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde mir in großzügiger Weise von meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. F. Weigel,

Leiter der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München ermöglicht. Für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für seine wertvolle Anleitung und Unterstützung in experimentellen und theoretischen Fragen und das in mich gesetzte Vertrauen möchte ich mich aufrichtig bedanken.

Den Kollegen des Arbeitskreises danke ich sehr herzlich für ihre Unterstützung bei der Lösung praktischer Aufgaben und theoretischer Fragen. Hervorheben an dieser Stelle möchte ich

Herrn Dr. G. Hoffmann

und

Herrn D. Stephan,

deren Mitwirkung in großem Maß zum Gelingen der Versuche beigetragen hat. Besonders danken möchte ich auch Herrn G. D. Werner für seine Hilfe im Bereich der Röntgenographie, Frau D. Ewald für die Anfertigung der Massenspektren sowie Herrn Glasbläsermeister A. Ochs.

Darüberhinaus gilt mein Dank der Firma ALKEM in Hanau.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

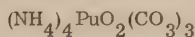
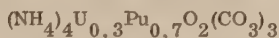
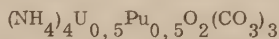
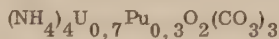
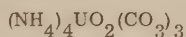
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Apparatives	3
2. 1.	Umgang mit radioaktiven Substanzen	3
2. 2.	Inertgas-Glove-Box	3
2. 3.	Ausstattung der Inertgasbox	6
2. 3. 1.	Elektronische Mikrowaage	6
2. 3. 2.	Moisture Analyzer	6
2. 3. 3.	DTA-Apparatur	8
2. 4.	Glove-Box für naß-chemisches Arbeiten	8
2. 5.	Apparatur zur massenspektrometrischen Untersuchung gasförmiger Reaktionsprodukte	9
2. 6.	Röntgentechnik	13
3.	Inaktive Vorversuche	16
3. 1.	Eichung der DTA zur Bestimmung kalorischer Daten (Reaktionswärmen)	16
3. 2.	Vorversuche mit Uran-Verbindungen	18
3. 2. 1.	Darstellung von $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (=AUC)	18
3. 2. 2.	Thermisches Verhalten von $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	19
3. 2. 3.	Abbau von $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Gasen	22
3. 2. 4.	Darstellung von $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24
3. 2. 5.	Thermisches Verhalten von $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25
4.	Komplexe Carbonate (VI)-wertiger Actiniden: $(\text{NH}_4)_4\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3$ An = Pu, (U + Pu), Np, "Am"	27
4. 1.	Die Reihe $(\text{NH}_4)_4\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	27
4. 1. 1.	Plutonium-Stammlösung	27
4. 1. 2.	Oxidation von Pu(IV) zu Pu(VI)	28
4. 1. 3.	Oxidation von Uran/Plutonium-Mischungen	31
4. 1. 4.	Präparation von $(\text{NH}_4)_4\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	32
4. 1. 5.	Röntgenographische Untersuchungen an Carbonaten des Typs $(\text{NH}_4)_4\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	33

4. 2.	Das thermische Verhalten von $(\text{NH}_4)_4 \text{U}_x \text{Pu}_{1-x} \text{O}_2 (\text{CO}_3)_3$	42
4. 2. 1.	Differential-Thermoanalyse und thermischer Abbau am Massenspektrometer	42
4. 2. 2.	Zwischenprodukte beim thermischen Abbau von $(\text{NH}_4)_4 \text{U}_x \text{Pu}_{1-x} \text{O}_2 (\text{CO}_3)_3$	46
4. 2. 3.	Thermischer Abbau von $(\text{NH}_4)_4 \text{U}_x \text{Pu}_{1-x} \text{O}_2 (\text{CO}_3)_3$ unter verschiedenen Gasen	50
4. 2. 4.	Thermodynamische Betrachtungen	52
4. 3.	$(\text{NH}_4)_4 \text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_3$	58
4. 3. 1.	Darstellung von $(\text{NH}_4)_4 \text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_3$ (=ANpC)	58
4. 3. 2.	Röntgenographische Untersuchung von $(\text{NH}_4)_4 \text{NpO}_2 (\text{CO}_3)_3$	59
4. 3. 3.	Thermisches Verhalten von ANpC	62
4. 4.	Versuche zur Darstellung von $(\text{NH}_4)_4 \text{AmO}_2 (\text{CO}_3)_3$	65
4. 4. 1.	Oxidation von Am(III) zu Am(VI)	65
4. 4. 2.	Stabilität von Am(VI)	68
5.	Carbonate (V)-wertiger Actiniden:	
	$(\text{NH}_4)_{2x+1} \text{AnO}_2 (\text{CO}_3)_{x+1}$ An = Am, Np	71
5. 1.	$\text{NH}_4 \text{AmO}_2 \text{CO}_3$ und $(\text{NH}_4)_5 \text{AmO}_2 (\text{CO}_3)_3$	71
5. 1. 1.	Darstellung	71
5. 1. 2.	Thermisches Verhalten von $\text{NH}_4 \text{AmO}_2 \text{CO}_3$	72
5. 2.	$\text{NH}_4 \text{NpO}_2 \text{CO}_3$	74
5. 2. 1.	Darstellung von Np(V)	74
5. 3.	Röntgenographische Untersuchungen an $(\text{NH}_4)_{2x+1} \text{AnO}_2 (\text{CO}_3)_{x+1}$	75
6.	Phosphate und Arsenate von Americium(VI)	79
6. 1.	$\text{NH}_4 \text{AmO}_2 \text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	79
6. 2.	$\text{NH}_4 \text{AmO}_2 \text{AsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	79
6. 3.	Röntgenographische Untersuchungen	80

7.	Actinidentrioxid-Hydrate des Typs $\text{AnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ An = U, Np, Pu, (U + Pu) $x = 0, 8, \dots, 1, 0$; $1, 8, \dots, 2, 0$	83
7. 1.	Allgemeines	83
7. 2.	Präparation von $\text{AnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 8, \dots, 2, 0$)	83
7. 2. 1.	$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	83
7. 2. 2.	$\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	84
7. 2. 3.	$\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	84
7. 3.	Die Reihe $\text{U}_n\text{Pu}_{1-n}\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 8, \dots, 2, 0$)	84
7. 3. 1.	Prinzipielles	84
7. 3. 2.	Präparation von $\text{U}_n\text{Pu}_{1-n}\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 8, \dots, 2, 0$)	88
7. 3. 3.	Röntgenographische Untersuchungen an $\text{AnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 8, \dots, 2, 0$)	89
7. 3. 4.	Infrarot-Spektren von $\text{AnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	103
7. 3. 5.	Das thermische Verhalten von $\text{U}_n\text{Pu}_{1-n}\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 8, \dots, 2, 0$)	106
7. 4.	Trioxide des Typs $\text{AnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 8, \dots, 1, 0$)	110
7. 4. 1.	Präparation	110
7. 4. 2.	Röntgenographische Untersuchungen an $\text{U}_n\text{Pu}_{1-n}\text{O}_3 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$	111
7. 4. 3.	Thermisches Verhalten von $\text{PuO}_3 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$	112
7. 5.	Modellvorstellung zum thermischen Abbau von $\text{AnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	114
8.	Versuche zur Darstellung von wasserfreiem NpO_3 und PuO_3	119
8. 1.	Thermodynamische Betrachtungen	119
8. 2.	Experimentelles	125
8. 2. 1.	" NpO_3 "	125
8. 2. 2.	" PuO_3 "	126
9.	Zusammenfassung und Ausblick	131
10.	Literaturverzeichnis	135

1 Einleitung und Problemstellung

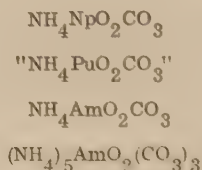
Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, komplexe Mischcarbonate des (VI)-wertigen Urans und Plutoniums zu charakterisieren. Während Ammonium-Uranylcarbonat seit langer Zeit bekannt und auch gut untersucht ist, findet man über die oben angesprochene Verbindungsklasse praktisch keine Angaben. Deshalb wurden die fünf unten angeführten Vertreter dieses Systems nach mehreren Gesichtspunkten auf ihre Eigenschaften hin untersucht.



Es konnten sowohl kristallographische Daten als auch Aussagen über das thermische Verhalten dieser Verbindungen gewonnen werden. Dabei hat sich herausgestellt, daß der thermische Abbau nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgt, und zwar in Abhängigkeit vom Plutoniumgehalt. Die Natur der Zwischen- und Endprodukte wurde durch röntgenographische Untersuchungen aufgeklärt, die Reaktionswege selbst durch Differential-Thermoanalyse, Massenspektrometrie und Thermogravimetrie. Parallel dazu konnten thermodynamische Daten über diese Verbindungsklasse erhalten werden.

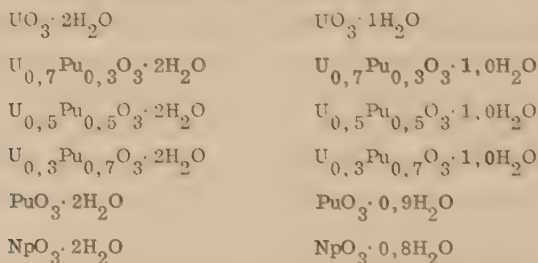
Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß Mischcarbonate des Typs $(\text{NH}_4)_4\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$ außerordentlich großes Interesse im Bereich der Brennelementherstellung finden. Wegen der Mischkristallbildung ist in diesen Verbindungen Uran und Plutonium statistisch verteilt, was dann auch in den unter Ar/H_2 hergestellten Mischdioxiden erwartet werden kann. Dies ist aber ein wesentliches Kriterium für die Güte eines Brennelements und auch für das Lösungsverhalten beim Wiederaufbereitungsprozess. Ähnlich qualitativ hochwertige Brennelemente erhält man aus dem Sol-Gel-Prozess, während keramische Verfahren (z. B. Sintern von UO_2/PuO_2 -Mischungen bei 1600°C) aufgrund der langsamen Diffusion schlechtere Produkte liefern (1)(2)(3)(4).

Weiterhin wurde versucht, komplexe Carbonate von (VI)-wertigem Neptunium und Americium darzustellen. Im Verlauf dieser Versuchsreihe konnte $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ hergestellt werden, dagegen waren die Bemühungen zur Synthese des homologen $(\text{NH}_4)_4\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$ ohne Erfolg. Dabei wurden stets Am(V)-Verbindungen isoliert, was zur Untersuchung einiger Carbonate (V)-wertiger Actiniden führte:



Die bereits bekannte Plutoniumverbindung diente dabei als Referenzsubstanz.

Ein weiteres Kapitel galt der Charakterisierung von Actinidentrioxid-Hydraten. Von Interesse waren vor allen Dingen Oxide des Typs $\text{U}_n\text{Pu}_{1-n}\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, die ebenso wie die Mischcarbonate für die Brennelementherstellung von Bedeutung sein könnten. Im einzelnen wurden untersucht:



Von den "Dihydraten konnten kristallographische Daten gewonnen werden, aufgrund der strukturellen Eigenschaften wurde eine Modellvorstellung zum thermischen Abbau dieser Verbindungen entwickelt.

Der energetische Ablauf des thermischen Abbaus der U/Pu-Mischcarbonate und der U/Pu-Mischtrioxid-Dihydrate konnte aufgrund theoretischer Berechnungen erklärt werden. Es bestand gute Übereinstimmung mit den erhaltenen Meßwerten. Die exothermen Reaktionsschritte, welche im Verlauf der Abbaureaktionen gefunden wurden, lassen sich durch metastabiles PuO_3 erklären. Nach Berechnungen sollte sowohl PuO_3 als auch NpO_3 exotherm in die entsprechenden Dioxide übergehen.

2. Apparatives

2.1. Umgang mit radioaktiven Substanzen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in größerem Umfang mit den Actinidenelementen Uran, Neptunium, Plutonium und Americium gearbeitet. Während Uran im Abzug gehandhabt werden konnte, mußten Operationen mit den anderen, wesentlich stärker radioaktiven Elementen zum Schutz vor Kontamination oder Inkorporation in Glove-Boxen ausgeführt werden (5)(6). Messungen außerhalb der Glove-Box wurden stets in hermetisch abgeschlossenen, dekontaminierten Gefäßen durchgeführt.

Tabelle 1 faßt die Kerneigenschaften der benutzten Transurane zusammen.

Element	Np	Pu	Am
Ordnungszahl	93	94	95
Massenzahl	237	239	241
Halbwertszeit	$2,14 \cdot 10^6$ a	$2,44 \cdot 10^6$ a	432,9a
E_{α}	4,78 MeV	5,155 MeV	5,48 MeV
E_{γ}	87,29 KeV	-	59 KeV

Tabelle 1 (57)

Das von der Firma ALKEM in Hanau gelieferte Plutonium bestand in der Hauptsache aus Pu-239, begleitet von Spuren der Isotope Pu-238, Pu-240 und Pu-241.

2.2. Inertgas-Glove-Box

Von der Firma M. BRAUN, Garching, wurden zwei aneinandergeflanschte Edelstahl-Gloveboxen mit dazugehöriger Gasreinigungsanlage bereitgestellt. Das technische Prinzip dieser Anlage besteht in einem Gas-Umwälzverfahren. Das Arbeitgas (Argon) wird über einen Staubfilter aus der Box abgesaugt. Dieses Filter soll verhindern, daß Staub bzw. Aktivität in das Reinigungssystem gelangt. Das Arbeitgas durchströmt anschließend den Reiniger, in dem Wasser und Sauerstoff entfernt werden. Dies geschieht mit Hilfe eines Molekularsiebs bzw. eines Kupferkatalysators. Ein Umwälzgebläse gewährleistet eine gleichmäßige Gaszirkulation durch das Filter und die Handschuhbox. Dem Gebläse

nachgeschaltet ist ein Wärmeaustauscher, der als Gasrückkühlung dient und somit eine konstante Arbeitstemperatur in der Box gewährleistet. Am Eingang der Box ist wiederum ein Staubfilter angebracht, das für eine diffuse Verteilung des Gasstromes sorgt (7). Abbildung 1 zeigt den Gasflußplan der Anlage:

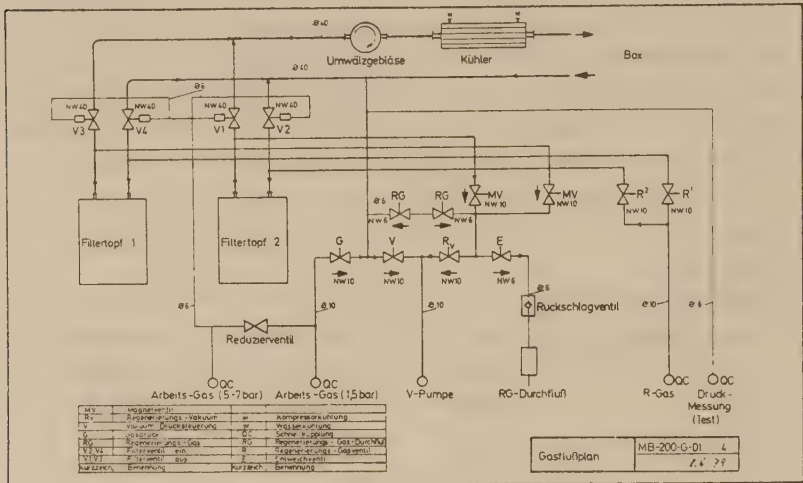


Abb. 1

In der Gasreinigungseinheit ist ein Druckmeßgerät eingebaut, das den Druck in der Box kontinuierlich mißt. Das Meßgerät ist mit einem positiven und einem negativen Sollwertsteller und je einem Signalgeber ausgestattet, so daß die Anlage sich nach vorgewähltem Arbeitsdruck selbständig steuert. Die Vakuumpumpe, welche für den nötigen Unterdruck in der Box sorgt, ist aus Sicherheitsgründen über einen Ölabscheider und einen Träger-Filter mit der allgemeinen Labor-Abluftleitung verbunden, wodurch eventuelle Restaktivität aus dem Pumpen-Abgas entfernt wird. Für den Fall langwieriger Wartungsarbeiten bzw. eines Stromausfalls besteht die Möglichkeit, die Box unabhängig von der Gasreinigungsanlage direkt mit der Labor-Abluftleitung zu verbinden. Dies geschieht über ein an der Box-Oberseite angebrachtes Staubfilter mit dahintergeschaltetem Federbalg-Eckventil, durch welches der direkte Weg zum Abluft-System geöffnet werden kann. Auf diese Weise kann der Unterdruck in der Box

aufrechterhalten werden, allerdings leidet die Qualität des Arbeitsgases unter der Rückdiffusion von Luft aus dem Labor-Abgas-System.

Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, sind in der Anlage zwei Gasreiniger vorhanden (Filtertopf 1 und 2). Dies bietet den Vorteil, daß jeweils ein Gasreiniger regeneriert werden kann, während der andere über das Umwälzgebläse die Box mit Reinst-Argon versorgt. Das Regenerieren eines Gasreinigers erfolgt durch ein speziell dafür vorprogrammiertes Schrittschaltwerk. Das Molekularsieb wird im Verlauf dieses Regenerierprogramms aufgeheizt, mit Argon gespült und dadurch in den wasserfreien, ursprünglichen Zustand gebracht, während der verbrauchte Kupferkatalysator bei erhöhten Temperaturen mit einem Ar/H_2 -Gemisch (6, 5% H_2) behandelt und dadurch reaktiviert wird.

Eine zusätzliche Schaltung erlaubt es, den Einsatzbereich dieser Doppelbox wesentlich zu erweitern. Es besteht die Möglichkeit, bei abgestelltem Umwälzbetrieb den vorher eingestellten Druckbereich aufrecht zu erhalten. Wird in diesem Betriebszustand eine vorher zu bestimmende Wassermenge in die Box eingeschleust, so stellt sich im Lauf der Zeit ein gewisser Wasserdampfdruck in der Argon-Atmosphäre ein. Auf diese Weise können Meßgeräte in der Box auch für kristallwasserhaltige Systeme verwendet werden; im Falle des eingeschalteten Umwälzbetriebs wirkt die Gasreinigungsanlage dagegen im Sinne eines Exsikkators. Schon nach einigen Stunden ist jeglicher Wasserdampf aus der Box entfernt und wieder eine Reinst-Argon-Atmosphäre hergestellt. Dieser Zustand wird angezeigt durch einen elektrischen Glühdraht, der nur dann nicht durchbrennt, wenn ausschließlich Reinst-Argon in der Box vorhanden ist.

Für Ein- und Ausschleus-Vorgänge stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. In der linken Seitenwand befindet sich ein gekerbter Stutzen für einen Standard-Folienschlauch für "bag in" und "bag out" mit Verschuß-Stopfen von innen. Auf der rechten Seite ist eine Schleuse aus Edelstahl angeflanscht, die mit schwenkbaren Deckeln sowohl von innen als auch von außen gasdicht verschlossen werden kann. Diese Schleuse kann aus einer Argon-Bombe separat gespült werden, und ist über einen Staubfilter wiederum mit dem Labor-Abluft-System verbunden. Nach dem Verdünnungsprinzip wird auf diese Weise die beim Einschleusen eingebrachte Luft allmählich verdrängt und durch Argon ersetzt. Durch dieses Verfahren wird eine Verunreinigung der Box-Atmosphäre durch Luft vermieden.

2. 3. Ausstattung der Inertgasbox

2. 3. 1. Elektronische Mikrowaage

In die Inertgas-Glovebox wurde eine elektronische Mikrowaage der Firma Sartorius, Göttingen, Typ 4401, eingebaut. Diese Waage besteht aus zwei Teilen: Einem Balkenwaagesystem und dem dazugehörigen elektronischen Steuersystem mit digitaler Anzeige. In die Box eingebaut wurde lediglich der eigentliche Waagenteil. Die Meßleitung wurde aufgetrennt und über zwei achtpolige Elektrodurchführungen der Firma Leybold-Heraeus (achtpolige Meßdurchführung KF 40) mit der außerhalb der Box befindlichen Steuerelektronik verbunden. Nacheichungen haben gezeigt, daß dieser Eingriff die Meßgenauigkeit in keiner Weise beeinflusst. Mit den beiden Meßbereichen können Sensibilitäten von 1 bzw. 10 μg erreicht werden.

2. 3. 2. Moisture Analyzer

Ein weiteres Kernstück der Inertgas-Glovebox stellt der Moisture Analyzer der Firma DuPont de Nemours dar (Modell 902H). Abbildung 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Geräts (8)

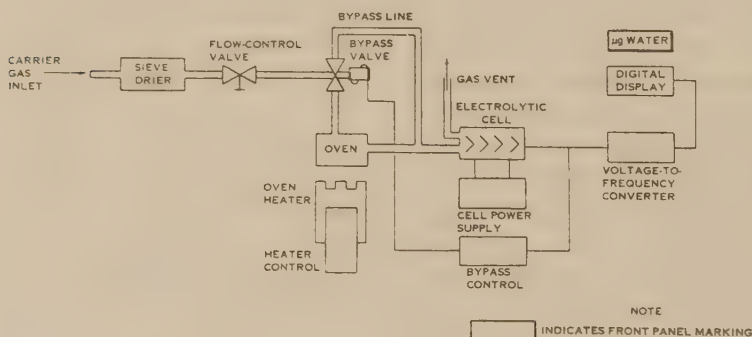


Abb. 2

In einem mit extrem trockenem Argon gespülten Ofen wird eine wasserhaltige Substanz erhitzt. Der Wasserdampf wird durch den Argon-Strom in eine mit P_2O_5 ausgekleidete Elektrolysezelle transportiert. Ein Bypass-Ventil sorgt

dafür, daß im Falle von zu hohen Elektrolyseströmen der Argon-Strom zum Ofen hin unterbrochen, und direkt in die Elektrolysezelle gelenkt wird, und zwar so lange, bis der elektrische Widerstand der Zelle einen bestimmten Wert wieder überschreitet. Die Bestimmung der Wassermenge erfolgt nun über die Integration des zur Elektrolyse der entstandenen Phosphorsäure verbrauchten Stroms, und wird über einen ADC-Wandler digital dargestellt. Abbildung 3 zeigt das Innere der Elektrolysezelle.

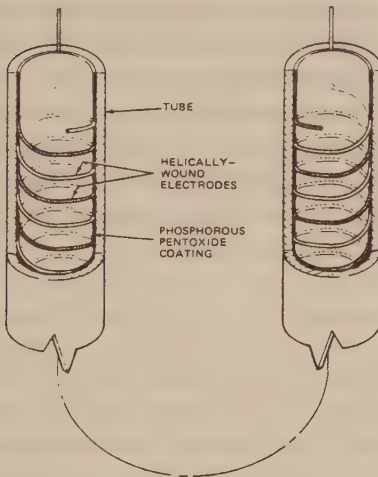


Abb. 3

Der wesentliche Teil der Elektrolysezelle besteht aus einer U-förmigen Glaskapillare, die innen mit P_2O_5 beschichtet ist. Die Elektroden bestehen aus sehr dünnen, ineinander verschraubten Platin-Drähten. Es hat sich gezeigt, daß eine regelmäßige Eichung mit Hilfe von $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ notwendig ist, um den jeweiligen Wirkungsgrad der Elektrolysezelle zu bestimmen, und um das Meßergebnis ggf. mit dem entsprechenden Korrekturfaktor versehen zu können. Auch hier bestand das größte Problem darin, den Moisture Analyzer in zwei Teile zu zerlegen, und zwar dergestalt, daß nur die zur Messung unbedingt notwendigen Teile des Geräts in der Box installiert werden. Dies ist insofern erforderlich, als sich Wartungsarbeiten in der Box in der Regel als äußerst schwierig erweisen.

Für den Ofen mit dazugehörigem Gebläse und dem Spülgas-System wurde deswegen eine eigene Konsole entwickelt. Diese wurde in der Box aufgestellt, während der elektronische Regel- und Steuerteil nach außen verlegt

wurde. Die Meßleitungen wurden auch hier über spezielle Durchführungen der Firma Leybold-Hereaus in das Innere der Box verlegt.

2. 3. 3. DTA-Apparatur

Der Einbau der DTA-Apparatur (Firma Linseis, Selb) gestaltete sich relativ unproblematisch. Auch hier wurde nur der Ofenteil mit dem Thermoelement-Paar in die Inertgas-Glove-Box eingebaut. Da die Thermoelementdrähte auf Unterbrechungen, wie z.B. Stecker oder Lötstellen, ausgesprochen empfindlich reagieren, und dort zusätzliche Thermospannungen auftreten können, mußte auf die Verwendung elektrischer Meßdurchführungen in diesem Fall verzichtet werden. Statt dessen wurden in Blindflansche aus Edelstahl mittels Hartlot Kupferrohre eingelassen, die wiederum zur Aufnahme der Thermoelementdrähte dienten. Abgedichtet wurde durch Eingießen eines Zwei-Komponenten-Klebers. Die Zufuhr des Kühlwassers für den Ofen ließ sich am besten durch flexible Teflon-Schläuche bewerkstelligen.

2. 4. Glove-Box für naß-chemisches Arbeiten

Die Firma Hega-Apparatebau, Pforzheim, lieferte eine Edelstahl-Glove-Box, die nach eigenen Angaben angefertigt wurde. In der rechten Seite der Box befindet sich eine Öffnung, die durch eine in Teflonschienen laufende Schiebetür verschlossen wird. Diese Öffnung führt in eine rechts an der Box angeflanschte Plexiglasschleuse, die wiederum von oben und von der Seite geöffnet werden kann. In der linken Seitenwand befindet sich ein gekerbter Stutzen für einen Standard-Folienschlauch für "bag in" und "bag out", mit Verschuß-Stopfen von innen. An den Boden der Glove-Box ist eine modifizierte Zentrifuge Sigma 2D (Firma Sigma-Laborzentrifugen, Osterode) in einem Edelstahltopf angeflanscht. Die Bedienungsöffnung im mit Teflon-Glasfaser-Folie ausgelegten Boxboden wird durch einen abnehmbaren Deckel verschlossen. Netz- und Steuerteil der Zentrifuge im separaten Gehäuse sind durch ein Steuerkabel mit der Antriebs-einheit verbunden. An beiden Seiten befinden sich Mediendurchführungen für Gase, Kühlwasser und Vakuum, während die Rückseite der Box die elektrischen Durchführungen aufnimmt. In die Abluft- und Zuluftleitung ist jeweils ein Innen- und ein Außenfilter dazwischengeschaltet (Firma Delbag, Berlin). Der Unterdruck in der Box wird durch ein Kapselfedermanometer kontrolliert, während ein Strömungsmeßsystem den Abluft- und Zuluftkanal überwacht.

2. 5. Apparatur zur massenspektrometrischen Untersuchung gasförmiger Reaktionsprodukte

Während die Differential-Thermoanalyse Aussagen über den energetischen Verlauf einer Reaktion macht, war es nun auch von Interesse, genaueren Einblick in den qualitativen, stofflichen Ablauf einer Umsetzung zu gewinnen. Da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich komplexe Carbonat-Systeme und kristallwasserhaltige Substanzen untersucht wurden, lag es nahe, die gasförmigen Zersetzungsprodukte mit Hilfe der Massenspektrometrie zu untersuchen. Eine Möglichkeit bestand nun darin, das während einer Reaktion entstehende Gas insgesamt aufzufangen und zu untersuchen. Viel vorteilhafter erschien es jedoch, eine Probe kontinuierlich, wenn möglich linear aufzuheizen, und die entstehenden Gase periodisch am Massenspektrometer zu analysieren. Auf diese Weise konnten differenzierte Aussagen über den Verlauf einer Reaktion erhalten werden. Über den Ionenstrom im Massenspektrometer war es dann auch möglich, einen halbquantitativen Zusammenhang zwischen der Menge der entstehenden einzelnen Gassorten und der jeweiligen Reaktionstemperatur herzustellen. Kombiniert mit der Differential-Thermoanalyse läuft dieses Verfahren unter der Kurzbezeichnung DTA-MS. Da die in der Inertgas-Glove-Box installierte DTA-Apparatur für diesen Zweck aber nicht ausgelegt war, mußte ein eigenes Gerät dafür entwickelt werden. Kernstück des Geräts ist ein Heizleistungsregler, der nach einer wesentlich modifizierten ITT-Schaltung (9) aufgebaut wurde. Abbildung 4 zeigt das Blockbild der Anlage.

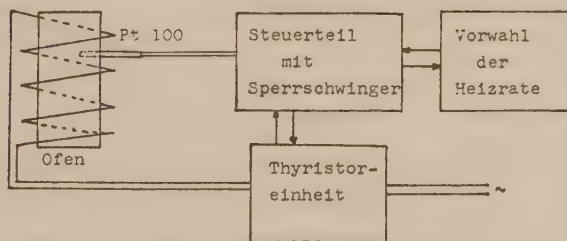


Abb. 4

Der Steuerteil der Anlage besteht aus einer Brückenschaltung, die sowohl das Widerstandsthermometer PT 100 als auch ein motorisch betriebenes Präzisionspotentiometer enthält. Durch diesen Potentiometer-Vorschub wird die Brücke stets aus dem abgeglichenen Zustand gebracht. Dies wiederum hat zur Folge, daß die Thyristoreinheit angesteuert wird, und zwar solange, bis das im Ofen befindliche Widerstandsthermometer sich ebenfalls dem vorgegebenen Sollwert angepaßt hat. Bei geeigneter Anordnung des PT 100 in Bezug auf die Heizwicklung und entsprechend eingestellter Empfindlichkeit der Elektronik können Schwingungen vermieden werden, wodurch eine lineare Aufheizung ermöglicht wird. Abbildung 5 zeigt das elektronische Schaltbild.

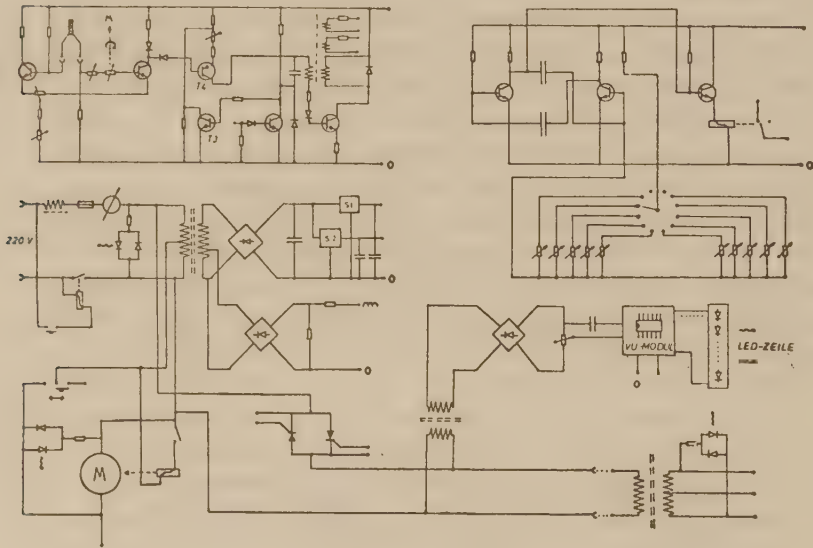


Abb. 5

Durch Veränderung der Vorlaufgeschwindigkeit des Präzisionspotentiometers können Aufheizraten von 0,5 bis 4,0 °C/min eingestellt werden.

Der Ofen, in dem die Proben aufgeheizt wurden, bestand aus einem mit Kanthal-draht umwickelten Quarzrohr. Für Untersuchungen mit Uran-haltigen Substanzen wurde eine Quarz-Apparatur (Abb. 6) verwendet.

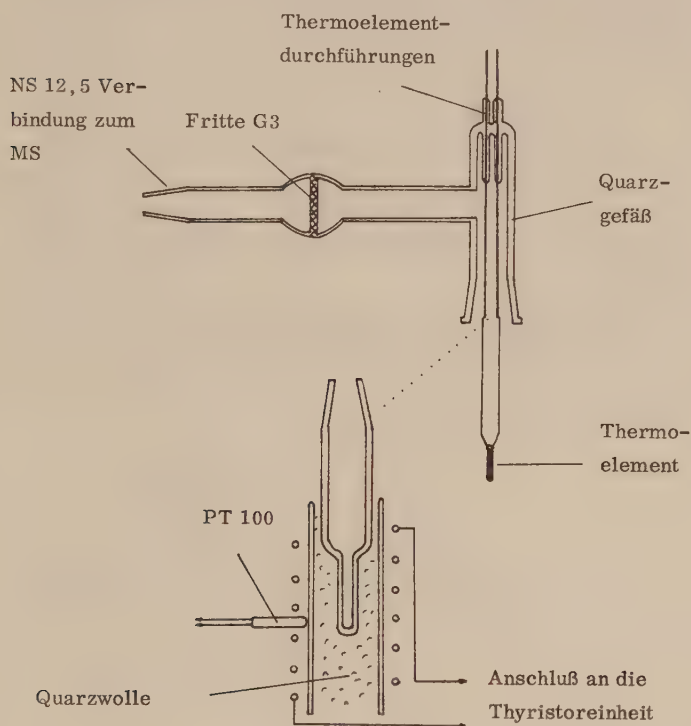


Abb. 6

Das Thermoelement wurde hülsenförmig ausgelegt, so daß es gleichzeitig die mit der zu untersuchenden Substanz gefüllte Quarz-Kapillare aufnehmen konnte. Durch diese Anordnung konnte die tatsächliche Temperatur am Ort der Reaktion recht genau bestimmt werden. Für die Untersuchungen genügten Substanz-mengen in der Größenordnung von etwa fünf Milligramm.

Das Gefäß für die massenspektrometrische Untersuchung von Transuran-Systemen mußte aus Sicherheitsgründen wesentlich schärferen Kriterien genügen. Verwendet wurde deshalb eine Edelstahlkonstruktion, welche als bruchfestes, abgeschlossenes System betrachtet werden konnte. Angefertigt wurde dieses Edelstahl-Bömbchen von der Firma ALKEM nach eigenen Angaben. Abbildung 7 skizziert die Anordnung.

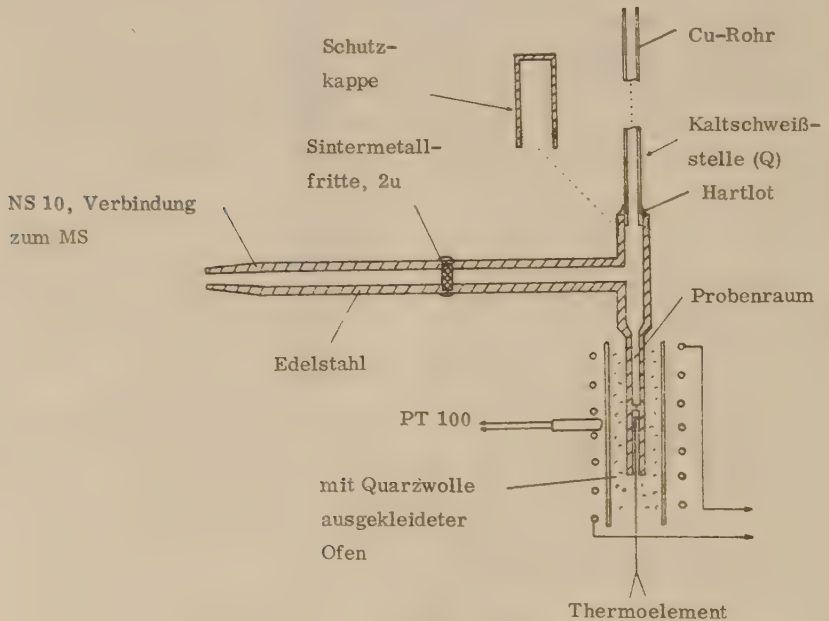


Abb. 7

Die in einer offenen Quarzkapillare befindliche aktive Substanz wird durch das Kupfer-Rohr in den Probenraum eingebracht. Dann wird mit einer Kaltschweißzange an der Stelle (Q) vakuumdicht verschlossen. Bei genügend langem Kupferrohr kann das Bömbchen wieder aufgesägt, entladen und somit öfters verwendet werden. Auch hier erfolgt die Temperaturmessung in unmittelbarer Nähe der zu untersuchenden Probe.

2. 6. Röntgentechnik

Die röntgenographische Charakterisierung von Substanzen wurde grundsätzlich mit Hilfe von Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen durchgeführt. Tabelle 2 faßt die Arbeitsbedingungen für Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen zusammen (10)(11)(12).

Gerät	Iso-Debyeflex 2002
Kamera	Rich. Seifert Co. , Ahrensburg Durchmesser 57,5 mm Rich. Seifert Co. , Ahrensburg
Rundblenden	Durchmesser 0,6 mm
Röhre	Cu 2000 W 1 x 10 mm ² F 60-10, AEG
Strahlung	CuK
Hochspannung	50 KV
Röhrenheizstrom	35 mA
Filter	Ni, ggf. mit schwarzem Papier vor dem Film, wahlweise ungefiltert mit Ni-Folie vor dem Film
Belichtungs- zeiten	20, 30 und 45 min
Röntgenfilm	Osray T4, Agfa
Entwicklung	Agfa-Entwickler G 150 Agfa-Fixierkonzentrat

Tab. 2

Die stark α -aktiven Transuran-Präparate mußten in abgeschmolzenen Quarz-röntgenkapillaren untersucht werden. Die Beschickung der Kapillaren mit Substanz erfolgte nach einem in unserem Labor üblichen Standard-Verfahren, durch welches eine Außenkontamination der Kapillare vermieden wird.

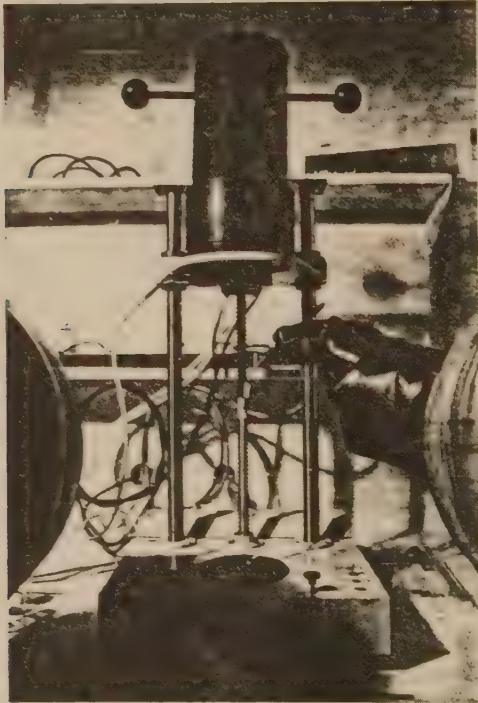
Die Kapillare sitzt in einem schmalen, nach unten abgeschlossenem Glasrohr. Die Öffnung des Glasrohrs ist mit Pizein abgedichtet. Nach dem Füllen der Kapillare wird diese aus dem Glasrohr herausgezogen. Der Fuß der Kapillare wird mit einer gummiummantelten Pinzette festgehalten. Anschließend wird die Kapillare mit einem Mikrobrenner abgeschmolzen und in einem Präparategläschen aus der Glove-Box ausgeschleust. Die Dichtg-

keit der Kapillare wird mit Hilfe eines Stereo-Mikroskops geprüft. Danach wird die Röntgenkapillare sicherheitshalber mit verdünnter HCl und Aceton gespült, und schließlich im Goniometerkopf justiert.

In der Regel wurden von den einzelnen Präparaten mehrere Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten gemacht.

Die Intensitäten der beobachteten Linien wurden visuell geschätzt und relativ zueinander angegeben.

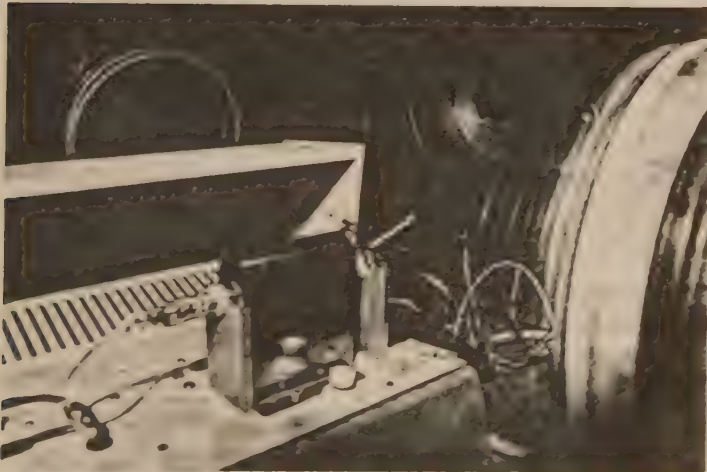
Die folgenden drei Bilder zeigen die apparative Ausstattung der Inertgas-Glovebox:



Der DTA_Ofen während eines Probenwechsels



Die elektronische Mikrowaage (Sartorius 4401)



Der Moisture Analyzer (Du Pont 902 H)

3. Inaktive Vorversuche

3.1. Eichung der DTA zur Bestimmung kalorischer Daten (Reaktionswärmen)

Zunächst galt es, die Heizwicklung und die beiden Thermoelemente im DTA-Ofen so zu justieren, daß der Drift der Basislinie auf ein Minimum reduziert wird. Diese Bedingung konnte erfüllt werden durch zwei Schnecken-Getriebe, mit denen der Meßkopf in der X-Y-Ebene bewegt, und dadurch in die optimale Position gebracht wurde. Die Eichung erfolgte in der Weise, daß DTA-Diagramme von verschiedenen Substanzen mit bekannten Reaktionswärmen und unterschiedlichen Reaktionstemperaturen aufgenommen wurden (13)(14)(15). Im Gegensatz zur Peak-Höhe bzw. Peak-Breite hat sich die Peak-Fläche als eine brauchbare Größe zur Bestimmung von Wärmemengen erwiesen. Als Eichsubstanzen wurden S, Sn, Pb, $K_2Cr_2O_7$, Al und Ag verwendet (13). Für die Bestimmung der Reaktionswärme gilt die Gleichung:

$$\Delta H = K \int_{t_3}^{t_2} \Delta T dt$$

Das Integral wiederum kann ausgedrückt werden durch die Peakfläche, so daß:

$$K = \frac{\Delta H}{F}$$

Der Proportionalitätsfaktor K seinerseits ist temperaturabhängig. In dem verhältnismäßig schmalen Temperaturbereich einer Reaktion kann man jedoch den Wärmeübergangskoeffizienten K als konstant annehmen und zur Bestimmung der Reaktionswärme einen mittleren Wert $\bar{K}$ einsetzen:

$$\Delta H = \bar{K} \cdot F$$

Es wurden Eichversuche mit verschiedenen Aufheizraten durchgeführt. Die optimalen Bedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt

Heizrate	5°C/min
Empfindlichkeit	25µV/Skalenbreite
Papiervorschub	0,5cm/min
Probenmenge	5 bis 15 mg

Anhand der Meßergebnisse konnte eine klare Zuordnung zwischen Schmelzenthalpie, Reaktionstemperatur und Peakfläche getroffen werden:

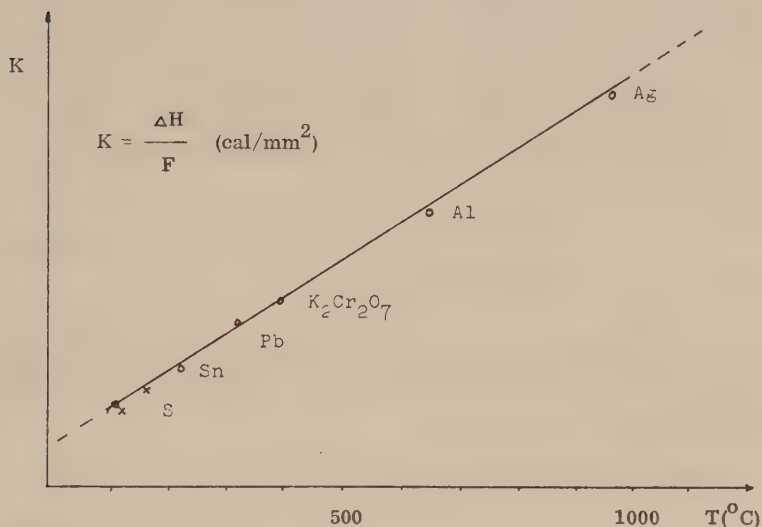


Abb. 8

Die Peak-Fläche wurde bestimmt, indem jeweils die Tangenten an die Punkte maximaler Peak-Steigung gelegt wurden. Zusammen mit der verlängerten Basis-Linie entstand somit ein Dreieck, dessen Fläche leicht bestimmt werden konnte. In Tabelle 3 sind die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Eichsubstanzen zusammengefaßt (13).

Eichsubstanz	Schmelztemperatur °C	Schmelzwärme kJ/g-Atom bzw. kJ/Mol
Al	658,5	10,755
Zn	419,5	6,675
K ₂ Cr ₂ O ₇	397,5	36,828
Pb	327,4	4,775
Sn	231,9	7,073
S ₈	118,8	1,226

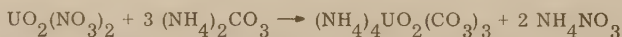
Da der Proportionalitätsfaktor K abgesehen von der Temperatur zu einem gewissen Teil auch von der Geometrie des DTA-Ofens abhängt, erschienen halbjährliche Nacheichungen angebracht. Es konnten jedoch keine nennenswerten Veränderungen festgestellt werden. DTA-Diagramme von Schmelzvorgängen unterschieden sich nun von denen der Zersetzungsreaktionen durch ihre Form. Es mußte also noch überprüft werden, ob die Eichreihe auch auf Zersetzungsreaktionen übertragbar ist. Dies konnte bestätigt werden durch den calorischen Wert, der beim thermischen Abbau von $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ermittelt wurde (vgl. Abschnitt 3. 2. 2.) . Gute Übereinstimmung mit Literaturwerten konnte festgestellt werden (20)(22).

3. 2. Vorversuche mit Uran-Verbindungen

Die mit Uran durchgeführten Versuche hatten Modellcharakter und sollten zeigen, ob die experimentelle Methodik für Untersuchungen an aktiven Substanzen herangezogen werden kann.

3. 2. 1. Darstellung von $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (=AUC)

Zur Synthese von AUC boten sich zwei Verfahren an: Umsetzung einer wässrigen Uranyl-nitrat-Lösung mit gasförmigen Ammoniak und Kohlendioxid bzw. einer gesättigten Ammonium-Carbonat-Lösung (16)(17)(18)(18)(26) :



Die Reaktion wurde in einem auf 60°C thermostatisierten Dreihalskolben durchgeführt. Nach einstündigem Einleiten von NH_3 und CO_2 in die 2-molare Uranyl-nitrat-Lösung (Ansatz ca. 5g bezogen auf Uran) fiel zitronengelbes AUC aus. Wesentlich war, daß am Ende der Reaktion ein Überschuß an Carbonat-Ionen vorlag ($\text{CO}_3^{2-}:\text{UO}_2^{2+} > 3$), da der $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex in wässriger Lösung zur Hydrolyse neigt(17)(18).

Der Niederschlag wurde dann abgesaugt und über P_2O_5 im Exsikkator getrocknet. Die N, C- und H-Analyse erfolgte nach Standardmethoden, der Uran-gehalt konnte gravimetrisch durch Verglühen von AUC bei 850°C (Endprodukt U_3O_8) ermittelt werden.

$(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Analyse

	berechnet(%)	gefunden(%)
U	45,6	45,5
C	6,9	7,0
H	3,1	3,1
N	10,7	10,5

Die Auswertung der Debye-Scherrer-Pulveraufnahme wurde mit kristallograph. Daten aus der Literatur verglichen:

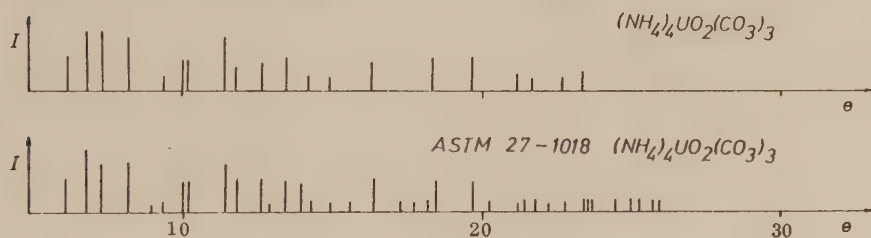


Abb. 9

3.2.2. Thermisches Verhalten von $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$

Die Zersetzung von AUC bei ansteigender Temperatur wurde mit Hilfe der DTA und der Massenspektrometrie (im folgenden auch MS abgekürzt) untersucht.

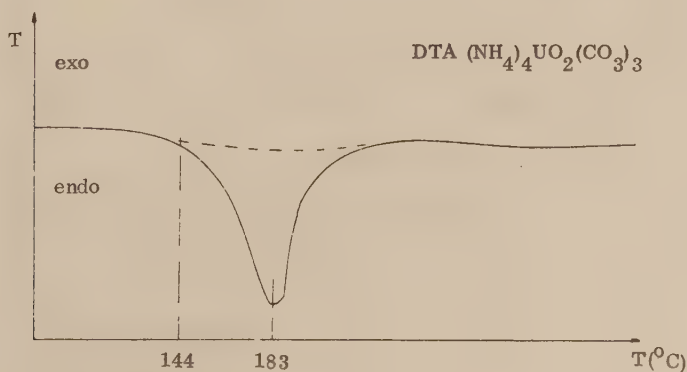


Abb. 10

Abb. 9 zeigt, daß die Zersetzung von AUC bei ca. 140°C beginnt und ihr Maximum bei etwa 180°C erreicht. Dieses Bild ließ sich korrelieren mit den Ergebnissen der Massenspektrometrie (Abbildung 11). Das Maximum der synchronen Abspaltung von CO_2 , NH_3 und H_2O liegt bei ca. 185°C . Da bei MS-Untersuchungen Hochvakuum im Probengefäß herrscht, sind die beobachteten Reaktionstemperaturen zu niedrigeren Werten hin verschoben. Bei 540°C läßt sich ferner ein O_2 -Peak erkennen, der den Übergang von UO_3 zu U_3O_8 verdeutlicht.

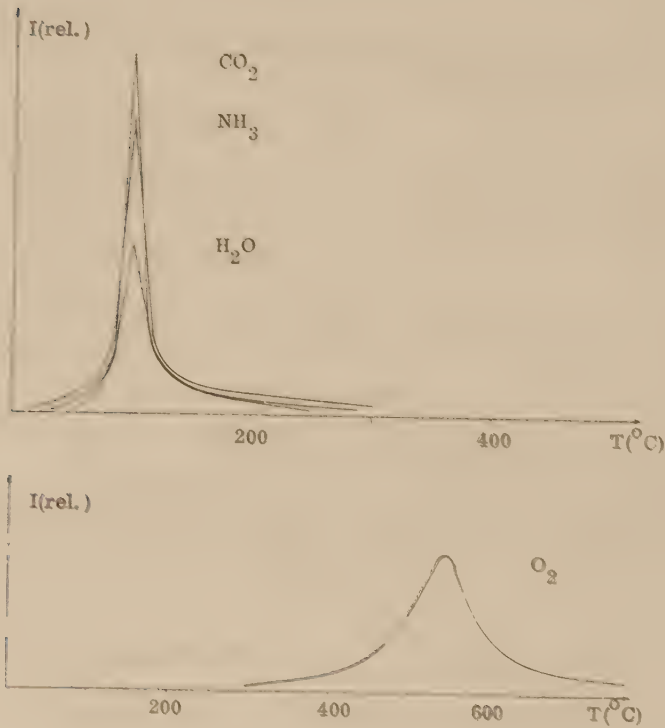
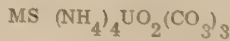


Abb. 11



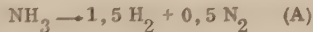
Das DTA-Diagramm wurde nun auch zur Bestimmung der Zersetzungsenthalpie des AUC herangezogen. Unter Anwendung der Gleichung

$$\Delta H = K \cdot F$$

und dem aus der DTA-Eichkurve für $T = 180^{\circ}\text{C}$ entnommenen K-Wert ergab sich für H ein Wert von $+452,2 \text{ KJ/Mol}$. In der Literatur wird ein Wert von $+498,0 \text{ KJ/Mol}$ angegeben (20). An einer anderen Stelle werden zwei verschiedene

H-Werte für die Zersetzung angegeben, je nachdem ob die Reaktion unter He oder H_2 durchgeführt wird (He: $+513,9 \text{ KJ/Mol}$, H_2 : $+394,4 \text{ KJ/Mol}$) (22).

L. Håll Dahl führt die Differenz der beiden Energiebeträge auf die Reaktion



zurück. In der H_2 -Atmosphäre sollte dieses Gleichgewicht auf der linken Seite liegen, so daß die endotherme Zersetzung des Ammoniaks unterdrückt wird, und die energetische Bilanz der Gesamtreaktion einen kleineren Wert ($394,4 \text{ KJ/Mol}$) ausmacht. Für die Reaktion (A) wird ein Kp-Wert von 0,15 ($T = 125^{\circ}\text{C}$) angegeben. Dieser rein thermodynamische Wert berücksichtigt aber nicht die Kinetik der NH_3 -Zersetzung. Gerade beim thermischen Abbau von AUC unter Vakuum sollte eben das Gleichgewicht der Reaktion (A) mehr zur rechten Seite hin verschoben sein. Am Massenspektrometer konnte aber nie H_2 nachgewiesen werden. Durch ein spezielles Kontrollexperiment wurde gezeigt, daß sich bei der AUC-Zersetzung kein Wasserstoff bildet. Abb. 12 zeigt die Versuchsanordnung:

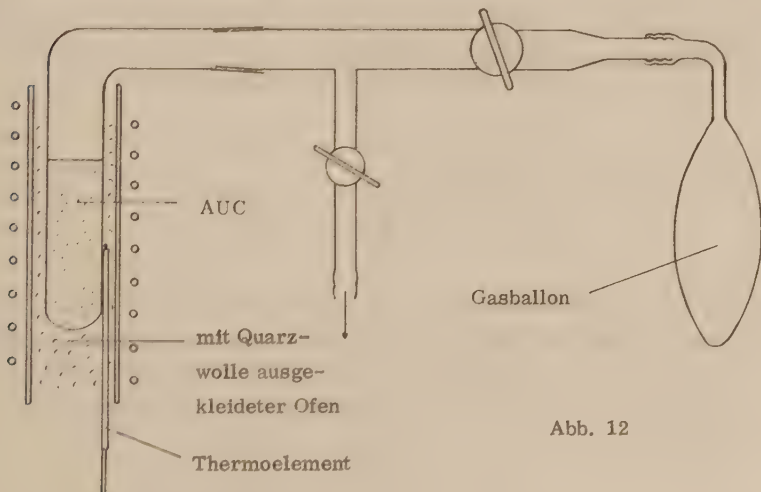


Abb. 12

Eine Charge von etwa 10g AUC wurde im Verlauf von einer halben Stunde auf 600°C aufgeheizt und die entstehenden Zersetzungsgase in einem Ballon aufgefangen. Mit einem Ar/H_2 -Gemisch konnte in der Zwischenzeit der Massenspektrometer auf höchste Empfindlichkeit für Wasserstoff einjustiert werden, welcher im Zersetzungsgas anschließend jedoch nicht nachzuweisen war.

Die Klärung dieser Frage war auch aus sicherheitstechnischen Aspekten heraus von Interesse. Da AUC bzw. die entsprechenden U-Pu-Mischearbonate Ausgangsstoffe im Bereich der Brennelementherstellung darstellen, ist genaue Kenntnis über den Ablauf der Zersetzungsreaktion von entscheidender Bedeutung. Bei der Projektierung und Auslegung großtechnischer Anlagen für den thermischen Abbau dieser Carbonate muß aber Wasserstoffentwicklung und damit potentielle Explosionsgefahr ausgeschlossen werden können.

3. 2. 3. Abbau von $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Gasen.

Im Rahmen einer Reihenuntersuchung wurde der thermische Abbau von AUC unter Luft, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff sowie einem Argon-Wasserstoff-Gemisch jeweils bei 200°C , 400°C , 600°C und 750°C verfolgt. Folgende Versuchsanordnung diente dieser Untersuchung:

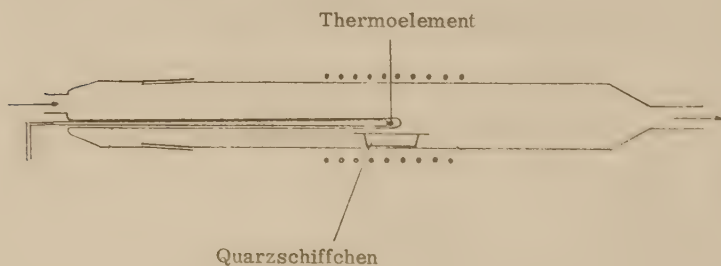


Abb. 13

Ein mit jeweils ca. 100mg AUC beladenes Quarzschiffchen wurde in einem, vom entsprechenden Gas gespülten Ofen aufgeheizt. Das Temperaturprogramm sah eine Aufheizrate von etwa $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und einen 15-minütigen Halt bei 200°C vor. Die Ergebnisse der röntgenographischen Auswertung sind in Tabelle 4 zusammengefaßt (22).

Tabelle 4

Abbau unter	Abbautemperatur (°C)	Formel und Nummer in der ASTM-Kartei
Luft	200	Röntgenamorph
	400	Röntgenamorph
	600	U_3O_8 ; UO_2 , 9 24-1172, 18-1427
	750	wie oben
O_2	200	Röntgenamorph
	400	Röntgenamorph
	600	U_3O_8 24-1172
	750	wie oben
CO_2	200	Röntgenamorph
	400	U_3O_8 24-1172
	600	$\beta-UO_2$; U_3O_8 9-174, 8-244
	750	$\beta-UO_2$ 9-174
N_2	200	Röntgenamorph
	400	U_3O_8 24-1172
	600	wie oben
	750	U_3O_8 ; UO_2 8-244, 5-055
Ar/H_2	200	Röntgenamorph
	400	U_3O_8 24-1172
	600	$\beta-UO_2$; $U_{1-x}O_2$; U_4O_9 ; UO_2 9-206, 12-225, 20-1344, 5-055
	750	wie oben

Wie zu erwarten war, nimmt die Tendenz zur Bildung niedrigerer Oxide unter inerten bzw. reduzierenden Gasen zu.

3. 2. 4. Darstellung von $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zur Darstellung von Uranylcarbonat-Hydrat erschien die Umsetzung von reaktivem Urantrioxid mit gasrörmigem Kohlendioxid am günstigsten: Eine Lösung von 10g Uranylnitrat-Hexahydrat in 30ml Ethanol wurde unter Rühren bei 70°C mit einer starken Hg-UV-Lampe ohne Filter bestrahlt. Nachdem alles Ethanol zusammen mit NO_2 abgedampft war, wurde zum trockenen, orangefarbenen Rückstand noch einmal dieselbe Menge Ethanol zugegeben und das Eindampfen wie oben wiederholt. Nach Aufrühren mit 60ml H_2O lag eine gelbe Aufschlämmung vor. Diese wurde nun 10 Stunden lang mit CO_2 behandelt. Der abgesaugte und im Hochvakuum getrocknete Niederschlag lag schließlich als feines, beiges Pulver vor (23)(24)(25). Die C- und H-Analyse erfolgte auch hier nach Standardmethoden, die Uranbestimmung durch Verglühen des Produkts bei 850°C (U_3O_8).

$\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Analyse		
	berechnet(%)	gefunden(%)
U	68,4	68,0
C	3,4	3,2
H	0,57	0,56

Die DS-Röntgenaufnahmen waren wegen der starken Allgemeinschwärzung des Films nicht leicht auswertbar. Die Lage der wichtigsten Reflexe konnte jedoch ermittelt werden, die Übereinstimmung mit tabellierten Werten (23)(27) ist zufriedenstellend.

3.2.5. Thermisches Verhalten von $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Der thermische Abbau von Uranylcarbonat-Hydrat am Massenspektrometer bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ergab folgendes Bild:

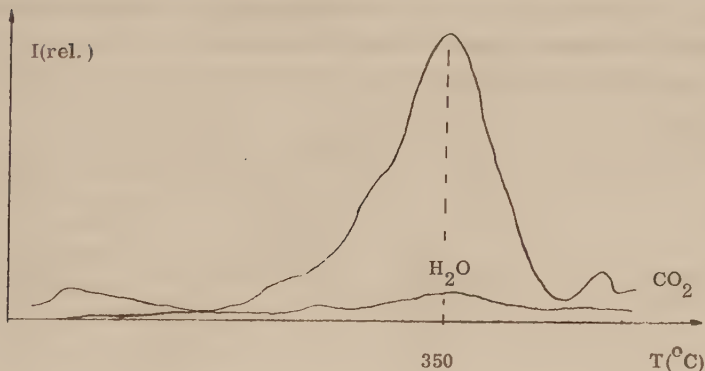


Abb. 14

Das Maximum der CO_2 -Abgabe liegt bei 358°C , sie beginnt merklich bei ca. 250°C und klingt bei 450°C wieder ab. Ein schwach ausgeprägter Peak bei etwa 40°C verdeutlicht die Wasserabspaltung. Abb. 15 zeigt das Ergebnis des DTA-Versuchs:

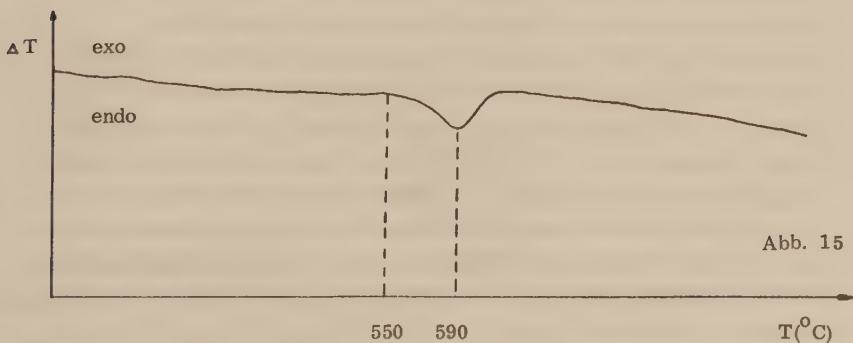


Abb. 15

MS- und DTA-Untersuchungen stehen in Einklang mit Literaturangaben (24)(25).

In Hinblick auf den später untersuchten thermischen Abbau von U/Pu-Mischcarbonaten war es auch von besonderem Interesse, freiwerdenden Sauerstoff zu erfassen. Deshalb wurde in einem Kontrollexperiment eine Charge von ca. 20mg $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ für 15min auf 550°C erhitzt, und das so entstandene UO_3 nochmals massenspektrometrisch untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß man ohne weiteres auch Sauerstoff nachweisen kann, sofern man bei der Massenzahl 32 (O_2) die Empfindlichkeit bzw. den Verstärkungsfaktor am Massenspektrometer erhöht. Abb. 16 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung:

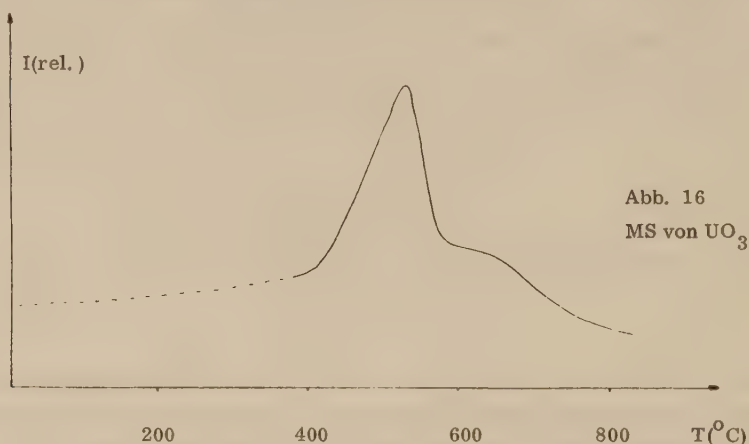


Abb. 16
MS von UO_3

Diese Voruntersuchungen und ihre Übereinstimmung mit Literaturangaben haben gezeigt, daß sowohl die Apparaturen als auch die Methodik zur experimentellen Charakterisierung aktiver Substanzen herangezogen werden können.

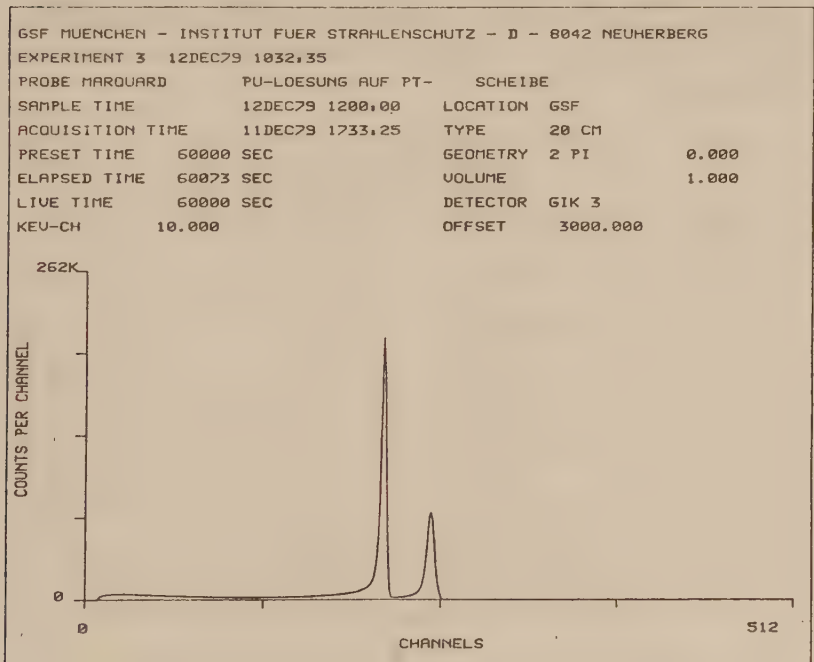
Die Kenntnis der DTA-Kurve einer Substanz erlaubte darüberhinaus sogar noch die Durchführung einer "partiellen Thermogravimetrie", indem ein Präparat bei der Temperatur der einzelnen Peaks "getempert" und dann zurückgewogen wurde. Zusammen mit DS-Röntgenaufnahmen, Massenspektrometrie, qualitativer und quantitativer Auswertung von DTA-Diagrammen und der Möglichkeit der Wassergehalts-Bestimmung mit Hilfe des Moisture Analyzers standen also sechs experimentelle Verfahren zur Verfügung, die im Sinne eines Mosaiks schließlich ein Gesamtbild ergaben, mit dem das Verhalten und das Wesen einer Substanz exakt beschrieben werden kann.

4. Komplexe Carbonate (VI)-wertiger Actiniden: $(\text{NH}_4)_4\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3$
 An = Pu, (U + Pu), Np, "Am"

4.1. Die Reihe $(\text{NH}_4)_4(\text{U}_x\text{Pu}_{1-x})\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$

4.1.1. Plutonium-Stammlösung

Zur Verfügung stand ein von der Firma ALKEM geliefertes Plutonium-Isotopen-Gemisch, welches hauptsächlich aus Pu-239 bestand. Abb.17 zeigt das α -Spektrum:



Man erkennt deutlich zwei Peaks:

Kanal 216 = 5,16 MeV (Pu-239)

Kanal 250 = 5,50 MeV (Pu-238)

Pu-240 ($E_\alpha=5,166$) fällt mit in den Peak von Pu-239, Pu-241 läßt sich durch seine β -Aktivität bzw die γ -Aktivität des Tochternuklids Am-241 nachweisen.

Das in Form einer stark salzsauren Lösung vorliegende Plutonium wurde durch Einleiten von Ammoniak gefällt, der Niederschlag mehrfach mit Wasser nachgewaschen und schließlich in konzentrierter HNO_3 aufgenommen. Durch Verdünnen mit H_2O konnte eine ca. 6m salpetersaure Lösung mit einem Gehalt von 40mg Pu/ml hergestellt werden. Da Pu(IV) bei steigendem pH-Wert zur Bildung schwerlöslicher Polymere neigt, wurde einer stark sauren Stammlösung der Vorzug gegeben (35)(36).

4.1.2. Oxidation von Pu(IV) zu Pu(VI)

In der Literatur werden eine Reihe von Möglichkeiten zur Darstellung von sechswertigem Plutonium in Lösung beschrieben (29)(30). Ein Teil davon ist in Tabelle 5 zusammengefaßt:

Reagens	Reaktionsbedingungen		Zeit
	Lösung	Temperatur	
BrO_3^-	5M HNO_3	85°C	ca. 5 min
Ce^{4+}	1M HNO_3	27°C	$t_{1/2}$ 60 min
HClO_4	Konzentriert	300°C	Schnell
MnO_4^-	1M HNO_3	25°C	$t_{1/2}$ 50 min
NO_3^-	2M HNO_3	95°C	$t_{1/2}$ 250 min
O_3	0,03M $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}^+$	0°C	30 min
Ag^{2+}	1,1M $\text{HNO}_3/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Raumtemp.	1 min

Tabelle 5

Von besonderer Bedeutung war es, bei der Oxidation keine störenden Fremdionen einzuschleppen. Deshalb bestand vor allen Dingen Interesse an Verfahren, welche lediglich mit O_3 bzw. HNO_3 auskommen. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von (VI)-wertigem Plutonium besteht in der Ozonisierung einer $\text{Pu}(\text{OH})_4$ -Aufschlammung in Wasser bei 95°C (43). Nach Trocknung im Hochvakuum erhält man eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{PuO}_3 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$. Dieses Verfahren ist jedoch recht zeitraubend, bei größeren Plutoniummengen (~100mg) muß bis zu 15 h ozonisiert werden. Deshalb war vor allen Dingen ein Verfahren von Interesse.

welches bei der Firma ALKEM zur Darstellung von PuO_2^{2+} im 100g Maßstab eingesetzt wird (34). Es basiert auf der Oxidation von Pu(IV) mit konzentrierter HNO_3 : In einer Destillations-Apparatur wird in einem 50ml-Kolben eine salpetersaure Pu(IV)-Lösung vorgelegt. Diese wird mit Hilfe einer Pilz-Heizhaube weitgehend eingengt, wobei das Entstehen nitroser Gase beobachtet werden kann. Zutropfen weiterer konzentrierter HNO_3 unter gleichzeitigem Abdestillieren des Salpetersäure/Wasser-Azeotrops forciert den Oxidationsprozess. Nach ca. 3h liegt mehr als 99% des Plutoniums in Form von Pu(VI) vor. Das Ende der Reaktion wurde spektralphotometrisch bestimmt. Abb. 18 zeigt die Absorptionsspektren von (III)-, (IV)- und (VI)-wertigem Plutonium:

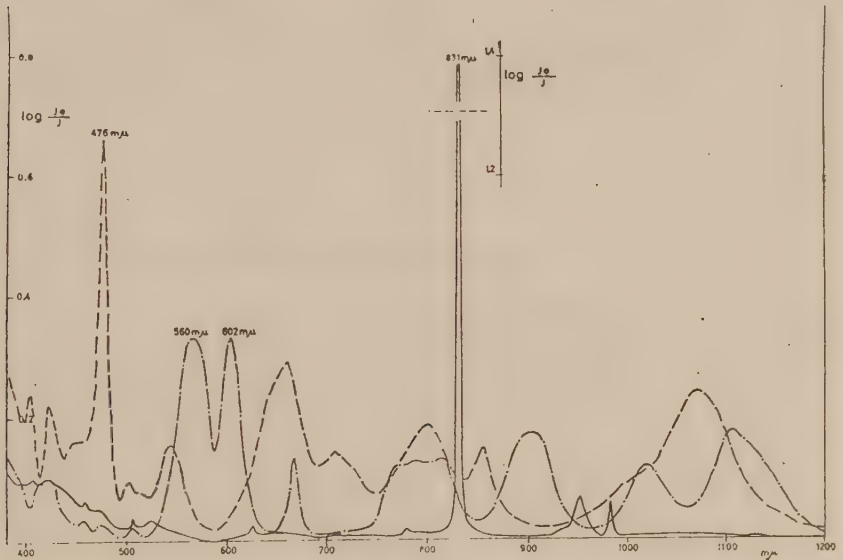


Abb. 18

Pu(VI) in 1,1M HNO_3

Pu(IV) in 1,1M HNO_3

Pu(III) in 1,1M HNO_3

Die Lagen der Analysen-Peaks mit den dazugehörigen Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 6 zusammengefaßt:

	λ in nm	ϵ
Pu^{3+}	1540	6,6
	1415	10,0
	1106	20,6
	1017	14,1
	900	19,3
	898	20,0
	665	14,6
	603	35,4
	560	36,1
Pu^{4+}	1075	27,0
	815	19,6
	730	14,6
	655	34,4
	470	49,6
PuO_2^{2+}	983	24,2
	953	24,4
	830	550
	522	12
	504	13,5
	458	12,8

Tabelle 6 (37)

Ein Kriterium für den vollständigen Ablauf einer Oxidationsreaktion war das Verschwinden des Pu(IV) -Peaks bei 470 nm und die Anwesenheit des PuO_2^{2+} -Peaks bei 830 nm. Mit dem im Labor vorhandenen Spektralphotometer (Beckman DB 2) konnte der für die Untersuchungen wesentliche Bereich von 300 nm bis 900 nm erfaßt werden. Ein typisches Absorptionsspektrum von PuO_2^{2+} am Ende einer Oxidationsreaktion zeigt Abb. 19 (Lösungsmittel ca. 1,5M HNO_3):

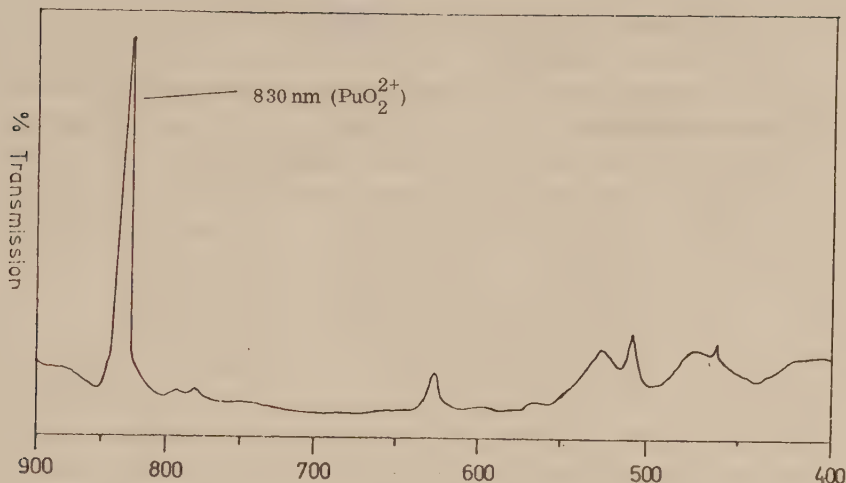


Abb. 19

4. 1. 3. Oxidation von Uran/ Plutonium-Mischungen

Die Oxidation von U^{4+} , sei es in wässriger Lösung oder ausgehend vom Feststoff UO_2 mit konz. HNO_3 , bereitet keinerlei Schwierigkeiten. Man erhält in kurzer Zeit quantitativ sechswertiges Uran. Deshalb lag es nahe, eine Co-Oxidation aliquoter Teile Uran und Plutonium mit konz. HNO_3 in der Destille durchzuführen. Es hat sich allerdings gezeigt, daß bei gemeinsamer Oxidation von U und Pu mit längeren Reaktionszeiten (ca. 5h) gerechnet werden muß. Das Ende der Reaktion wurde auch hier spektralphotometrisch bestimmt.

4.1.4. Präparation von $(\text{NH}_4)_4(\text{U}_x\text{Pu}_{1-x})\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden folgende U/Pu-Misch-Carbonate hergestellt:

$(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	= AUC
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	= $\text{AU}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{C}$
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	= $\text{AU}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{C}$
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	= $\text{AU}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{C}$
$(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$	= APuC

AUC wurde bereits ausführlich in Kapitel 3.2 beschrieben. Die Präparation von $(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$ wird von L. E. Drabkina in der Literatur beschrieben, das thermische Verhalten dieser Substanz wird nur oberflächlich erwähnt (28). Kristallographische Daten liegen nicht vor.

Zur Darstellung von APuC bzw. der oben aufgeführten Mischcarbonate wurden zunächst aliquote Teile der Pu-Stammlösung gemeinsam mit den entsprechenden Mengen UO_2 in der Destillations-Apparatur mit konz. HNO_3 oxidiert und das Ende der Reaktion spektralphotometrisch bestimmt. Tabelle 7 zeigt, welche Substanzmengen eingesetzt wurden:

Substanz	Pu-Lsg. (mg)	UO_2 (mg)
$\text{AU}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{C}$	29,19	76,95
$\text{AU}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{C}$	30,30	33,85
$\text{AU}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{C}$	58,04	28,50
APuC	71,20	-

Tab. 7

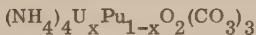
Die stark salpetersauren Lösungen wurden nun mit Wasser (etwa 1:4) verdünnt, und anschließend festes Ammonium-Carbonat zugegeben. Ab pH 5 konnte eine intensive Grünfärbung der Lösungen beobachtet werden, bei weiterer Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (großer Überschuß) fielen schließlich die entsprechenden komplexen Carbonate aus. Nach Waschen mit ammoniumcarbonat-haltigem Wasser und Trocknung an Luft blieben sie als dunkelgrüne Substanzen zurück.

Die überstehenden Lösungen wurden mit HNO_3 angesäuert und spektralphotometrisch auf die Anwesenheit von UO_2^{2+} bzw. PuO_2^{2+} -Ionen untersucht. Da nur verschwindend kleine Peaks aufgetreten waren, lag der Schluß nahe, daß Uran und Plutonium sich quantitativ (>99%) in den jeweiligen Niederschlägen befinden. Die Produktanalyse beschränkte sich auf die Bestimmung des Gesamt-Schwermetall-Gehalts, da in der Box aus Platzgründen keine C, H, N- Analyse durchgeführt werden konnte.

Substanz	Schwermetall-Gehalt (U+Pu)	
	berechnet (%)	gefunden (%)
$\text{AU}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{C}$	45,62	45,30
$\text{AU}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{C}$	45,64	45,35
$\text{AU}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{C}$	45,66	45,53
APuC	45,70	45,52

Die Metallgehalts-Bestimmungen wurden durchgeführt, indem eingewogene Mengen der Carbonate $(\text{NH}_4)_4\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$ im Ar/H_2 -Strom bei 800°C verglüht, und die zurückbleibenden Dioxide $\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2$ wieder gewogen wurden.

4. 1. 5. Röntgenographische Untersuchungen an Carbonaten des Typs



Während kristallographische Daten über $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ schon seit längerer Zeit vorhanden sind (20) und sogar eine komplette Strukturaufklärung (21) durchgeführt wurde, fehlen die entsprechenden Daten von den U/Pu-Carbonaten dieses Typs bzw. von APuC. H. G. Bachmann (20) zeigt ein aus Pulveraufnahmen gewonnenes Linien-Muster von AUC, welches als Referenz für die im folgenden angefertigten Strichdiagramme dient. Sowohl in dieser Literaturstelle als auch in der Arbeit von R. Graziani werden Gitterkonstanten angegeben:

Gitterkonstanten von $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$		
	Bachmann (20)	Graziani (21)
$a(\text{\AA})$	10,654	10,68
$b(\text{\AA})$	9,356	9,38
$c(\text{\AA})$	12,824	12,85
β	96,42	96,45
S. G.	$C2/c$	$C2/c$
Z	4	4

Tab. 8

Die Struktur von AUC sei im folgenden kurz beschrieben (21):

Das Uran-Atom verfügt über acht Koordinationsstellen, die lineare Uranyl-Gruppe steht senkrecht auf einer Ebene, welche durch das Zentralatom und die drei Carbonat-Liganden gebildet wird. Die dem Uran-Atom zugewandten Sauerstoff-Atome der zweizähligen Carbonat-Gruppen O(1), O(2), O(3) bilden zusammen ein unregelmäßiges Sechseck. Dadurch ist das einzige kristallographische Symmetrieelement eine zweizählige Drehachse, die durch die Atome U, C(1) und O(4) gebildet wird. Man kann das komplexe Anion zusammen mit den umgebenden Ammonium-Gruppen aber auch als verzerrt hexagonales System mit D_{3h} -Symmetrie auffassen. Die Carbonat-Gruppen sind planar, aber auch hier wird die Symmetrie durch Koordination mit dem Zentralatom von D_{3h} auf C_{2v} verringert. (vgl. Tab. 9)

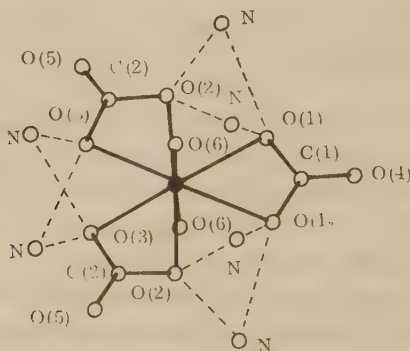


Abb. 20: Die Struktur, gesehen in Richtung der a - Achse

Die Ammonium-Gruppen sind in zusammenhängenden Leerstellen, welche parallele Ketten bilden, angeordnet.

Bindungslängen (Å)			
U - O(1)	2,46	O(1) - C(1)	1,34
U - O(2)	2,44	O(2) - C(2)	1,33
U - O(3)	2,46	O(3) - C(2)	1,29
U - O(6)	1,79	O(4) - C(1)	1,22
		O(5) - C(2)	1,25

Tabelle 9

Es ist zu erwarten, daß bei den Carbonaten $(\text{NH}_4)_4 \text{U}_x \text{Pu}_{1-x} \text{O}_2 (\text{CO}_3)_3$ mit $x = 0,7 \dots 0$ ähnliche Verhältnisse herrschen.

Von diesen Substanzen wurden nun nach dem bereits beschriebenen Verfahren (Kapitel 2. 6.) Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen angefertigt. Die Strichdiagramme zeigten sehr große Ähnlichkeit mit dem Linienmuster von AUC.

Auf Grund dieser Übereinstimmungen wurde dann versucht, die Gitterkonstanten und die Indizes für die h,k,l-Werte der einzelnen Carbonate zu bestimmen. Dies geschah über ein Verfeinerungsprogramm, welches auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basiert.

Die Berechnungen wurden am Leibniz - Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München ausgeführt.

Abb. 21: Vergleich der Strichdiagramme

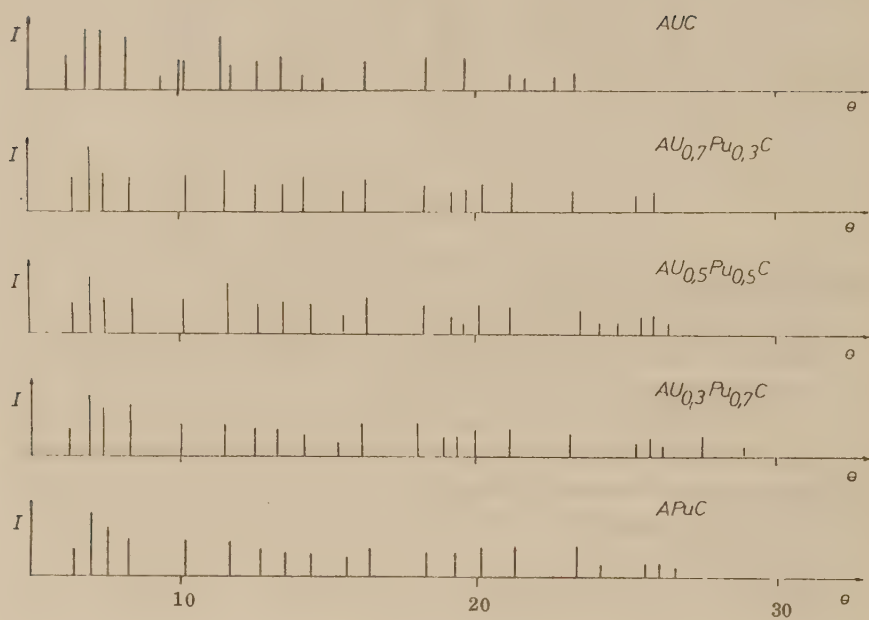


Tabelle 10: Auswertung der Röntgenaufnahme von $(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}(\text{CO}_3)_3$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
7,00	5	6,862	6,993	110
7,50	10	6,325	6,335	002
7,95	6	5,906	5,949	111
8,45	6	5,246	5,279	200
10,35	5	4,290	4,284	20 $\bar{2}$
11,50	6	3,866	3,861	202
11,80	4	3,769	3,757	022
12,90	4	3,506	3,508	113
13,60	4	3,278	3,267	31 $\bar{1}$
14,30	6	3,121	3,114	311
15,65	3	2,857	2,852	20 $\bar{4}$
16,40	5	2,730	2,731	31 $\bar{3}$
18,40	4	2,442	2,433	22 $\bar{4}$
19,30	3	2,332	2,331	330
19,70	4	2,286	2,270	224
20,30	5	2,222	2,226	42 $\bar{2}$
21,30	5	2,122	2,123	22 $\bar{5}$
43,30	3	1,949	1,947	42 $\bar{4}$
25,45	3	1,794	1,784	424
26,05	3	1,755	1,774	15 $\bar{2}$

System: Monoklin

Raumgruppe: C2/c

$$a = 10,628 \text{ \AA} \pm 0,064 \text{ \AA}$$

$$b = 9,290 \text{ \AA} \pm 0,046 \text{ \AA} \quad \beta = 96,03$$

$$c = 12,744 \text{ \AA} \pm 0,053 \text{ \AA}$$

$$V = 1255,9 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 11: Auswertung der Röntgenaufnahme von $(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
6,35	5	6,969	6,991	110
6,95	10	6,371	6,382	002
7,45	6	5,945	5,944	111
8,40	6	5,277	5,282	200
10,15	5	4,374	4,380	021
11,50	8	3,867	3,857	202
11,80	4	3,769	3,765	022
12,65	5	3,520	3,517	113
13,50	6	3,302	3,308	221
14,45	5	3,089	3,065	$31\bar{2}$
15,55	3	2,875	2,882	$20\bar{4}$
16,35	6	2,738	2,736	$13\bar{2}$
18,25	4	2,461	2,459	$11\bar{5}$
19,15	3	2,349	2,347	402
19,55	2	2,303	2,302	$42\bar{1}$
20,10	5	2,243	2,245	$33\bar{2}$
21,25	5	2,127	2,127	006
23,50	4	1,933	1,928	404
24,10	2	1,888	1,883	044
24,70	2	1,845	1,837	150
25,50	3	1,791	1,791	$33\bar{5}$
25,90	3	1,765	1,761	600
26,40	2	1,734	1,736	244

System: Monoklin

Raumgruppe: $C2/c$

$a = 10,619 \text{ \AA} \pm 0,015 \text{ \AA}$

$b = 9,329 \text{ \AA} \pm 0,013 \text{ \AA}$ $\beta = 96,51$

$c = 12,851 \text{ \AA} \pm 0,019 \text{ \AA}$

$V = 1266,2 \text{ \AA}^3$

Tabelle 12: Auswertung der Röntgenaufnahme von $(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
6,25	5	7,081	7,057	110
6,90	10	6,417	6,370	11 $\bar{1}$
7,35	6	6,026	5,976	111
8,30	6	5,340	5,330	200
10,05	6	4,417	4,412	021
11,55	8	3,850	3,866	202
11,70	4	3,801	3,777	022
12,55	5	3,584	3,528	220
13,35	6	3,339	3,335	221
14,25	5	3,132	3,135	311
14,90	3	2,998	2,988	222
15,40	3	2,903	2,908	131
16,20	6	2,763	2,757	31 $\bar{3}$
18,10	5	2,481	2,486	313
18,90	3	2,379	2,362	402
19,40	2	2,321	2,319	420
20,00	5	2,254	2,250	42 $\bar{2}$
21,20	4	2,132	2,134	22 $\bar{5}$
23,30	4	1,957	1,959	33 $\bar{4}$
25,40	2	1,797	1,800	42 $\bar{5}$
25,80	2	1,771	1,770	152
26,25	3	1,743	1,743	244
27,60	3	1,664	1,664	350
29,00	2	1,590	1,592	44 $\bar{4}$

System: Monoklin

Raumgruppe: C2/c

$a = 10,732 \text{ \AA} \pm 0,034 \text{ \AA}$

$b = 9,403 \text{ \AA} \pm 0,029 \text{ \AA} \quad \beta = 96,37$

$c = 12,735 \text{ \AA} \pm 0,043 \text{ \AA}$

$V = 1278,7 \text{ \AA}^3$

Tabelle 13: Auswertung der Röntgenaufnahme von $(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
6,35	5	6,964	6,935	110
6,90	10	6,417	6,387	002
7,50	8	5,905	5,894	111
8,40	7	5,277	5,214	200
10,20	6	4,353	4,363	021
11,50	5	3,867	3,824	202
11,80	3	3,769	3,769	$11\bar{3}$
12,65	5	3,520	3,502	113
13,55	4	3,290	3,279	221
14,40	4	3,099	3,071	311
15,60	3	2,866	2,867	131
16,40	5	2,730	2,727	$13\bar{2}$
18,30	4	2,455	2,452	313
19,25	4	2,338	2,335	115
20,15	5	2,238	2,238	025
21,25	5	2,127	2,128	006
23,35	5	1,945	1,950	$33\bar{4}$
24,15	2	1,884	1,885	$31\bar{6}$
25,60	2	1,784	1,788	$33\bar{5}$
26,05	2	1,755	1,755	513
26,65	2	1,722	1,733	440

System: Monoklin

Raumgruppe: $C2/c$ $a = 10,477 \text{ \AA} \pm 0,026 \text{ \AA}$ $b = 9,279 \text{ \AA} \pm 0,023 \text{ \AA} \quad b = 97,05$ $c = 12,882 \text{ \AA} \pm 0,032 \text{ \AA}$ $V = 1246,4 \text{ \AA}^3$

Tabelle 14 zeigt die kristallographischen Daten auf einen Blick:

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	V(Å ³)	D _x (g/cm ³)
AUC	10,654	9,356	12,824	96,42	1270,3	2,73
AU _{0,7} Pu _{0,3} C	10,628	9,295	12,744	96,03	1255,9	2,76
AU _{0,5} Pu _{0,5} C	10,620	9,329	12,852	96,51	1266,2	2,74
AU _{0,3} Pu _{0,7} C	10,732	9,403	12,736	96,39	1278,7	2,71
APuC	10,477	9,279	12,882	97,05	1246,5	2,79

System: Monoklin

Raumgruppe: C2/c

Z = 4

4. 2. Das thermische Verhalten von $(\text{NH}_4)_4\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$

4. 2. 1. Differential-Thermoanalyse und thermischer Abbau am Massenspektrometer

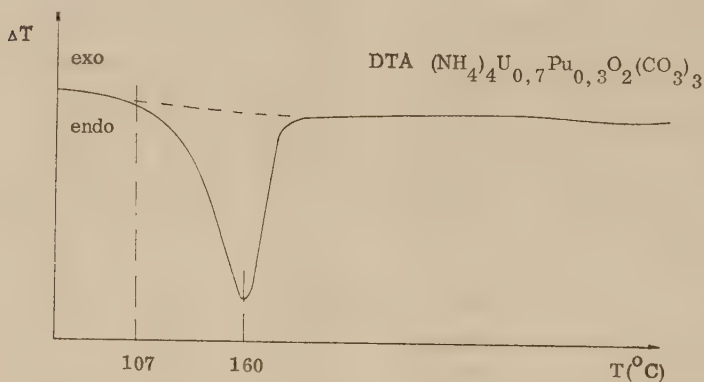
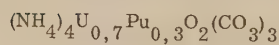


Abb. 22

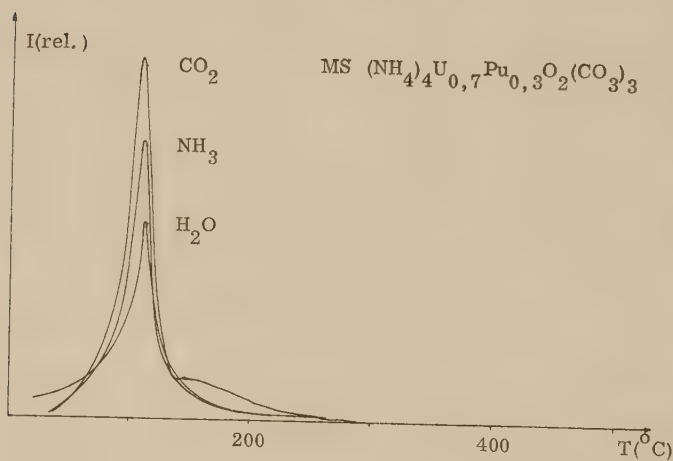


Abb. 23

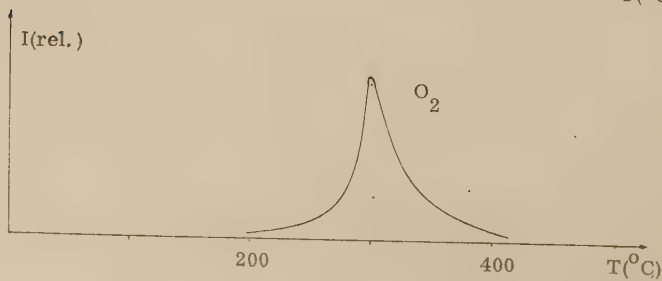


Abb. 24

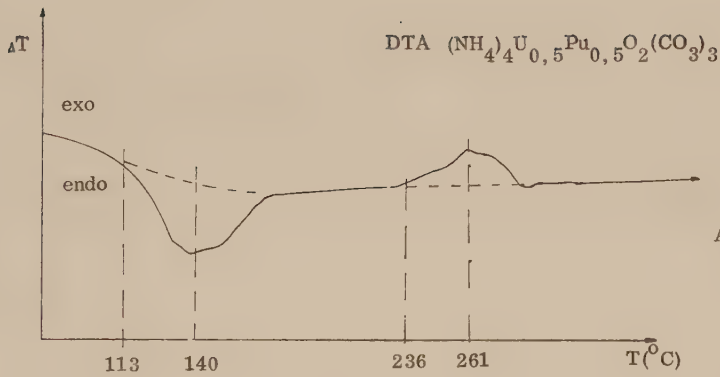


Abb. 25

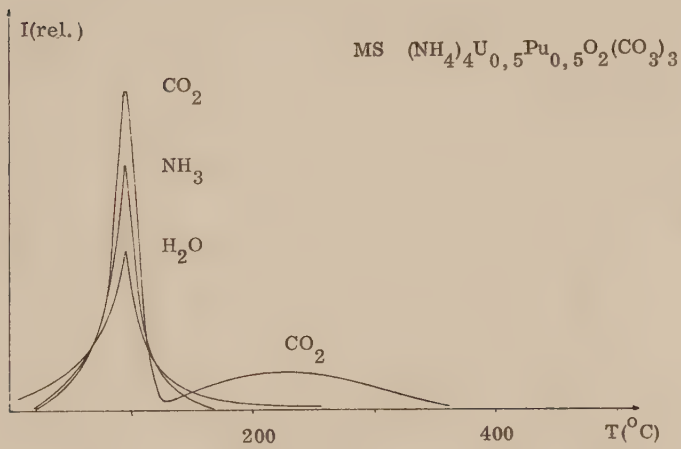


Abb. 26

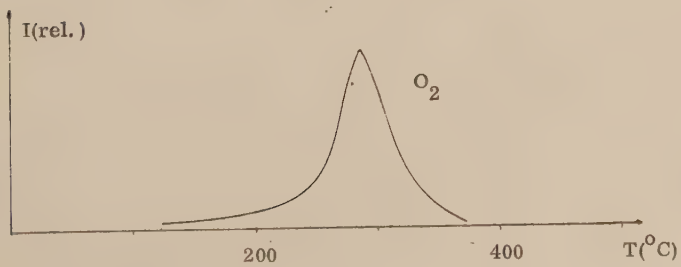


Abb. 27

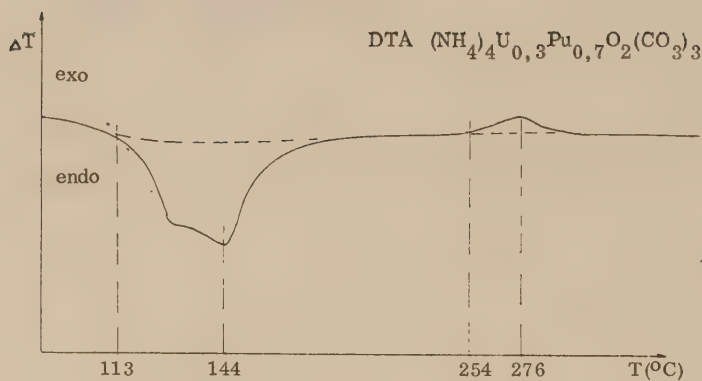


Abb. 28

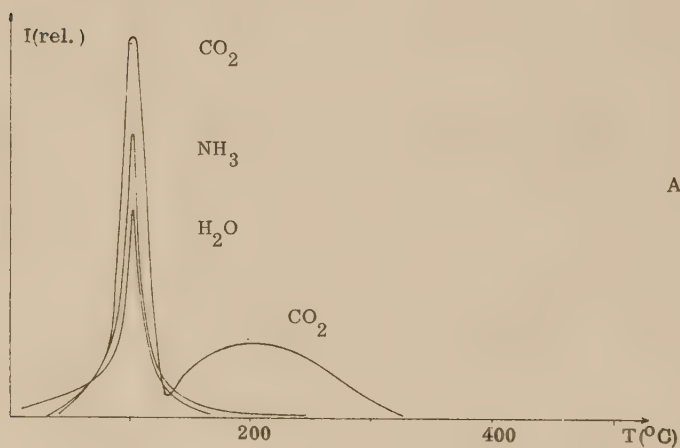


Abb. 29

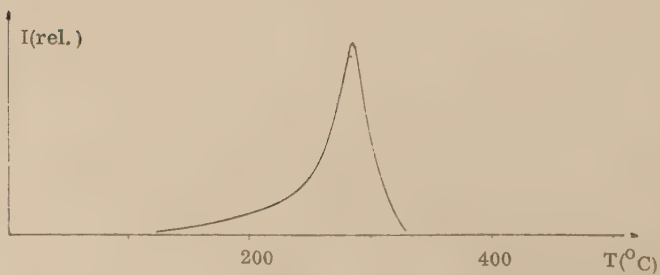


Abb. 30

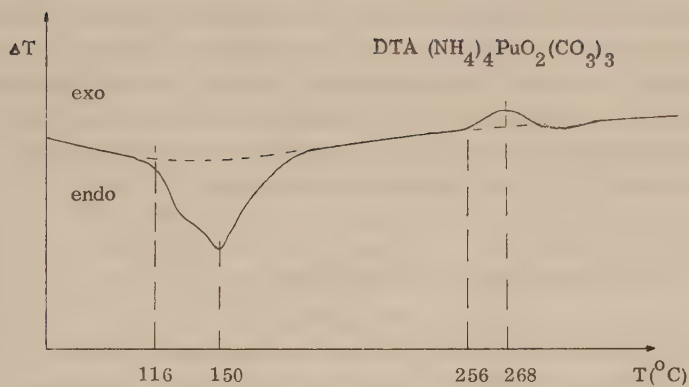


Abb. 31

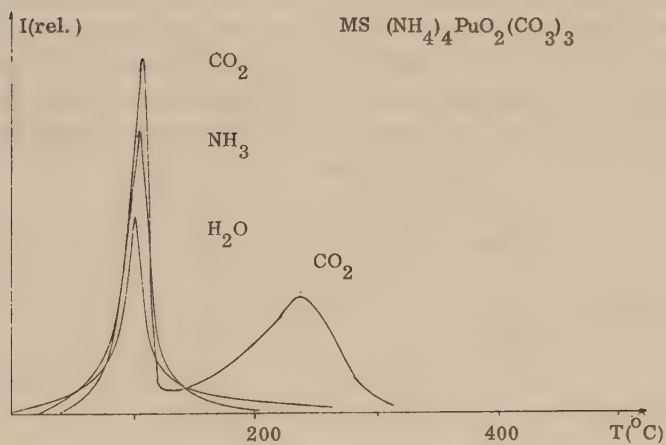


Abb. 32

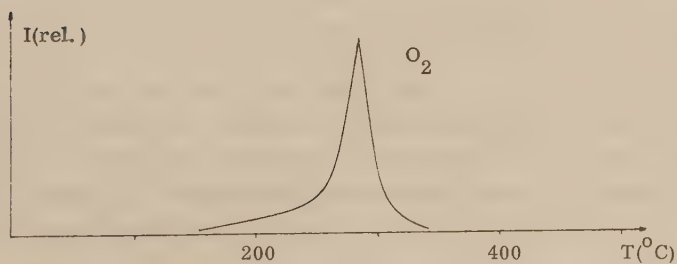


Abb. 33

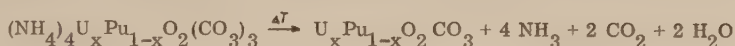
Wie die DTA-Diagramme und die Massenspektren zeigen, erfolgt der thermische Abbau von $(\text{NH}_4)_4\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$ in Abhängigkeit vom Plutoniumgehalt nach zwei verschiedenen Mechanismen. Beiden gemeinsam ist der erste Schritt, der in der simultanen Abspaltung von NH_3 , H_2O und CO_2 besteht. Aus Carbonaten mit weniger als 50% Plutonium ($x=0,5$) entstehen unmittelbar oxidische Endprodukte, während im Falle von Pu-Gehalten 50% Zwischenstufen in Form von Carbonat-Verbindungen auftreten. Einzelheiten über Zwischenstufen und Endprodukte werden in Kapitel 4. 2. 2. und 4. 2. 3. genau beschrieben.

4. 2. 2. Zwischenprodukte beim thermischen Abbau von $(\text{NH}_4)_4\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$

Wie aus der Literatur zu entnehmen, verläuft der thermische Abbau von AUC direkt zu UO_3 , während aus APuC zunächst PuO_2CO_3 und dann schließlich PuO_2 entsteht (22)(28). Es werden also nicht nur zwei verschiedene Reaktionswege beschritten, auch das oxidische Endprodukt liegt in zwei verschiedenen Wertigkeitsstufen vor. Es war also nun von Interesse, wie sich die U/Pu-Mischcarbonate dieses Formeltyps verhalten. Zur Aufklärung dieser Frage waren die DTA-Diagramme und Massenspektren von großem Nutzen, die Interpretation dieser Ergebnisse wird in Tabelle 15 zusammengefaßt:

Substanz	1. Schritt	$T_1(^{\circ}\text{C})$	2. Schritt	$T_2(^{\circ}\text{C})$	3. Schritt	$T_3(^{\circ}\text{C})$
$(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	$-\text{NH}_3$ $-\text{H}_2\text{O}$ $-\text{CO}_2$	180	$-\text{O}_2$	500	-	
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}(\text{CO}_3)_3$	$-\text{NH}_3$ $-\text{H}_2\text{O}$ $-\text{CO}_2$	160	$-\text{O}_2$	290	-	
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}(\text{CO}_3)_3$	$-\text{NH}_3$ $-\text{H}_2\text{O}$ $-\text{CO}_2$	140	$-\text{CO}_2$	260	$-\text{O}_2$	295
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}(\text{CO}_3)_3$	$-\text{NH}_3$ $-\text{H}_2\text{O}$ $-\text{CO}_2$	140	$-\text{CO}_2$	270	$-\text{O}_2$	300
$(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$	$-\text{NH}_3$ $-\text{H}_2\text{O}$ $-\text{CO}_2$	150	$-\text{CO}_2$	260	$-\text{O}_2$	300

Die Temperaturen für die NH_3 -, CO_2 -, und H_2O -Abspaltung wurden direkt aus den DTA-Diagrammen entnommen (Maxima bzw. Minima der DTA-Kurve), welche unter Normaldruck aufgenommen wurden. Zur Bestimmung der Temperatur, bei welcher Sauerstoff abgespalten wird, mußten die Ergebnisse der Massenspektren extrapoliert werden. Wie die Erfahrung gezeigt hat, ist aufgrund des meßtechnisch erforderlichen Hochvakuums im Probengefäß mit niedrigeren Reaktionstemperaturen zu rechnen. Im Bereich zwischen 250°C und 400°C beträgt die Differenz ca. -30°C . Tabelle 15 zeigt, daß die thermische Abspaltung von CO_2 bei Mischcarbonaten mit $\text{Pu} \geq 50\%$ in zwei Schritten erfolgt. Es galt nun, die Natur der im Verlauf dieser Reaktion auftretenden Zwischenprodukte zu untersuchen. Wie beim thermischen Abbau von APuC (28), lag auch hier der Verdacht nahe, daß es sich um einfache Carbonate handeln könnte. Bekannte Mengen der beiden Mischcarbonate mit 50% und 70% Plutonium wurden deshalb für eine Stunde auf 140°C (Temperatur des 1. Reaktionsschritts) erhitzt und der Rückstand zurückgewogen. Unter der Annahme, daß die Reaktion der Gleichung



gehört, lassen sich die Meßergebnisse dieser partiellen Thermogravimetrie wie folgt zusammenfassen:

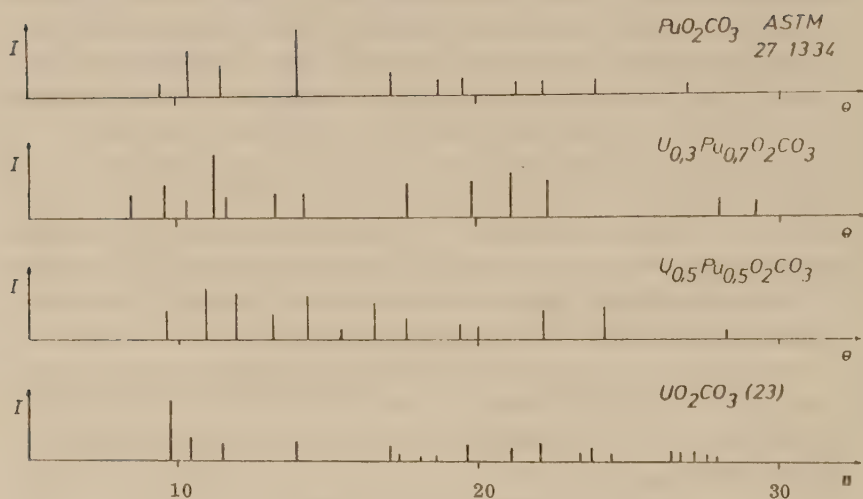
Substanz	Gewichtsverlust	
	ber. (%)	gef. (%)
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	36,75	35,30
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	36,73	35,15
$(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$	36,71	37,55

Tabelle 16

Für die Verbindung $(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$ ergab sich ein Gewichtsverlust von 44,2% nach dem ersten Reaktionsschritt, was auf die direkte Bildung oxidischer Produkte schließen läßt. (vgl.dazu Kapitel 4. 2. 3.)

Von den entstandenen Zwischenprodukten des Abbaus wurden Pulveraufnahmen angefertigt und miteinander verglichen. Parallel dazu erhaltene Absorptionsspektren bewiesen, daß sowohl Uran als auch Plutonium noch in der (VI)-wertigen Stufe vorlagen (Substanz gelöst in 4M HNO_3).

Abb. 34: Vergleich der Strichdiagramme



Die Strichdiagramme der beiden Carbonate $\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_2\text{CO}_3$ und $\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$ zeigen zwar eine gewisse Ähnlichkeit mit den Linienmustern der orthorhombischen Referenzverbindungen UO_2CO_3 und PuO_2CO_3 (38), eine mathematische Zuordnung konnte jedoch nicht getroffen werden. Absorptionsspektren, DTA-Diagramme, Massenspektren und die beobachteten Gewichtsverluste beim Abbau der entsprechenden Tri-Carbonat-Komplexe zeigen jedoch klar, daß es sich bei den Zwischenprodukten um $\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_2\text{CO}_3$ bzw. $\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_2\text{CO}_3$ handeln muß.

Parallel dazu wurde ein Versuch unternommen, PuO_2CO_3 auf einem neuartigen Weg herzustellen. In der Literatur werden zwei Synthesewege beschrieben: der bereits erörterte thermische Abbau von APuC (28) einerseits, die Umsetzung einer PuO_2^{2+} -Lösung mit Alkali-Carbonaten andererseits (38)(39).

Plutonyl-Carbonat konnte dargestellt werden, indem eine wässrige Aufschlammung von $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vgl. Kapitel 7) zehn Stunden lang bei 90°C (IR-Lampe) mit gasförmigem CO_2 behandelt wurde. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß keinerlei Fremdionen zugesetzt werden müssen. Das ockerfarbene Produkt konnte nach Trocknung an Luft röntgenographisch untersucht werden:

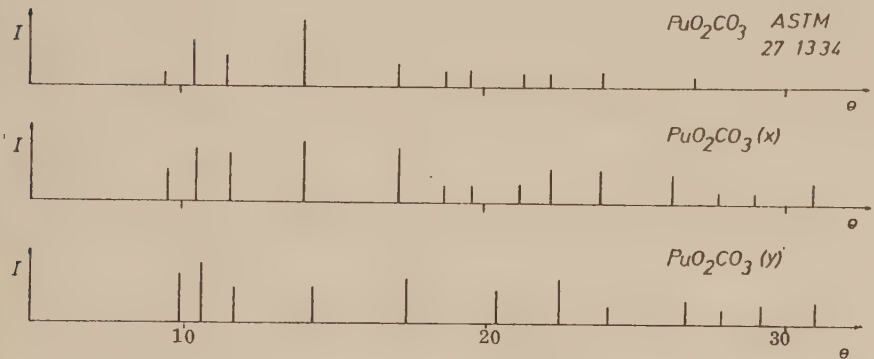


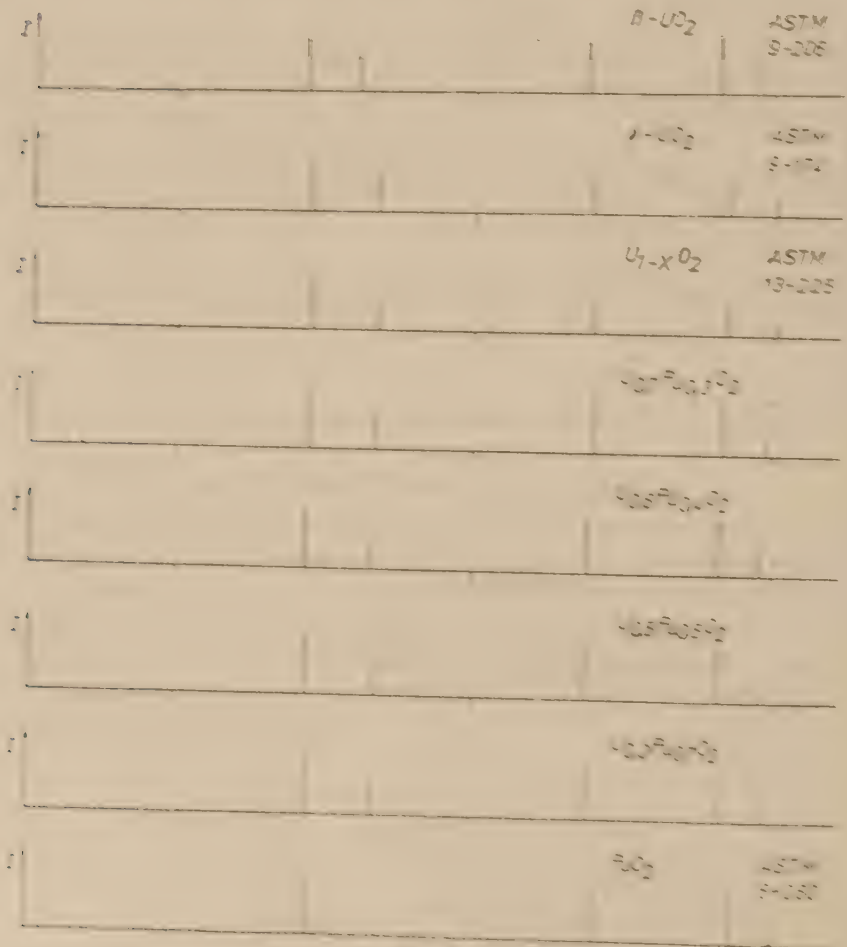
Abbildung 35

(x) durch thermischen Abbau von APuC

(y) aus $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 / 90^\circ\text{C}$

4.2.3 Thermischer Abbau von $(\text{NH}_4)_4\text{U}_x\text{Pa}_{4-x}\text{C}_2(\text{CO}_3)_3$ unter verschiedenen Gasen

Der bereits beim thermischen Abbau von U/C beobachtete Einfluß des umgebenden Gases (vgl. Kapitel 3.2.3) tritt bei dem Mischcarbonaten noch viel deutlicher in Erscheinung. $(\text{NH}_4)_4\text{U}_x\text{Pa}_{4-x}\text{C}_2(\text{CO}_3)_3$ wurde bei 750°C sowohl im Ar/U_2 - als auch im O_2 -Strom vergl. Die röntgenographische Auswertung zeigt, daß unter reduzierenden Bedingungen reine $\text{U}_x\text{Pa}_{4-x}$ -Dioxide entstanden:



Unter oxidierenden Bedingungen dagegen, also im Sauerstoff-Strom, zeigten die Endprodukte ein ganz anderes Liniemuster:

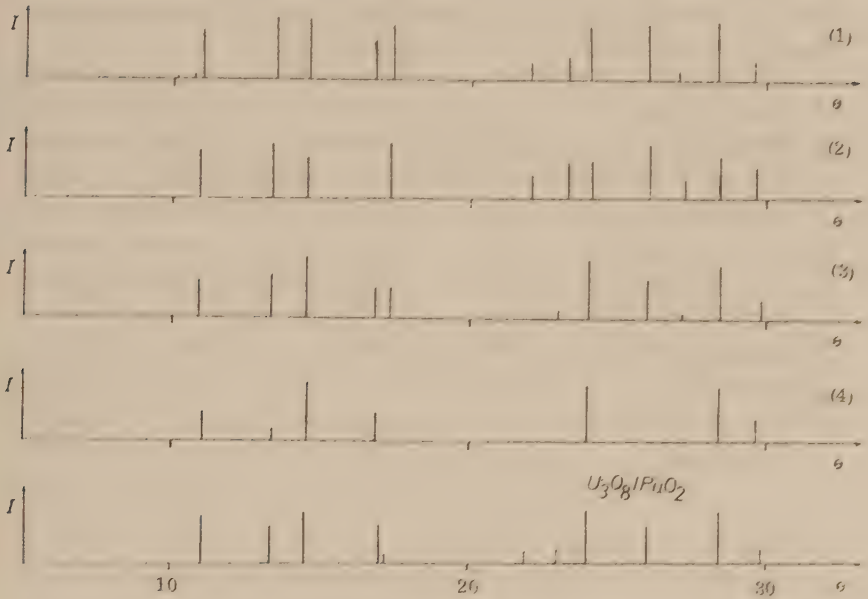


Abb. 37 : Abbauprodukte von

(1) $AU_{0,7}Pu_{0,3}C$

(2) $AU_{0,5}Pu_{0,5}C$

(3) $AU_{0,3}Pu_{0,7}C$

(4) $APuC$

Wie ein Kontrolllexperiment gezeigt hat, handelt es sich dabei um die Summe der Linien von U_3O_8 und PuO_2 . In diesem Fall liefert der thermische Abbau also ein zweiphasiges Endprodukt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch erhalten bei den Versuchen, Dioxide des Typs $U_xPu_{1-x}O_2$ bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff zu oxidieren (40)(41).

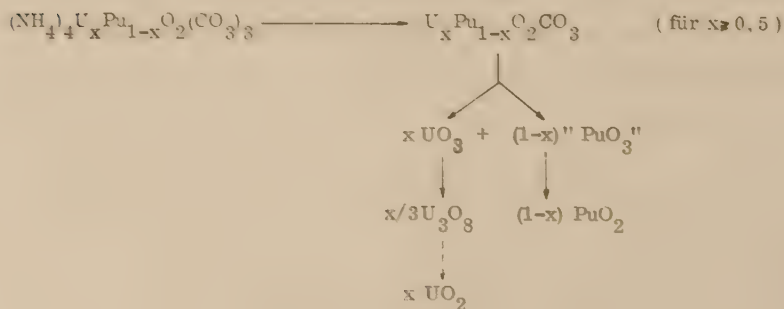
4. 2. 4. Thermodynamische Betrachtungen

Die für den thermischen Abbau von $(\text{NH}_4)_4\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$ charakteristischen Reaktionsenthalpien wurden durch Integration der in den DTA-Diagrammen auftretenden Peak-Flächen (vgl. 3. 1.) bestimmt:

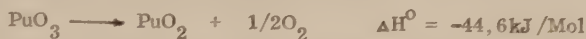
Substanz	T(°C)	H(kJ/Mol)	T(°C)	H(kJ/Mol)
$(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	163	+452,2	-	-
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	133	+455,0	-	-
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	126	+360,7	248	-30,0
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	126	+345,3	265	-32,1
$(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$	133	+326,4	263	-43,8

Tabelle 17

Für Mischcarbonate mit 50% Plutonium und mehr beobachtet man beim ersten Reaktionsschritt deutlich geringere Reaktionsenthalpien. Dies ist insofern verständlich, als Zwischenstufen in Form von einfachen Carbonaten auftreten. Gleichzeitig taucht aber gerade bei diesen Substanzen auch ein DTA - Peak auf, welcher auf eine exotherme Folgereaktion schließen läßt. Zum Verständnis des energetischen Ablaufs ist es nun sinnvoll, die Mischcarbonate in eine Plutonium- und eine Urankomponente zu zerlegen. Der thermische Abbau könnte dann wie folgt formuliert werden:



Formuliert man den Reaktionsablauf in dieser Weise, dann wird ersichtlich, daß intermediär " PuO_3 " auftritt. Dieses Oxid ist aber, wie Berechnungen (Kap. 8.1.) gezeigt haben, instabil gegenüber PuO_2 :



Damit läßt sich aber erklären, warum der zweite Teilschritt des Abbaus exothermer Natur ist. Im Falle von $(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$ erfolgt direkter thermischer Abbau zu oxidischen Produkten. Möglicherweise beginnt der Zerfall der PuO_3 -Komponente schon am Ende des ersten Teilschritts, oder aber der energetische Beitrag ist zu gering, um sich deutlich genug von der DTA-Basislinie abzuheben.

Im Falle von $(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$ wurde nun auch die Wärmekapazität $\overline{c_p}$ bestimmt. Dazu wurde zunächst ein DTA-Diagramm von zwei leeren Meßzellen aufgenommen. Im Anschluß daran wurde eine Meßzelle mit einer eingewogenen Menge $(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$ gefüllt, und erneut eine DTA-Kurve erstellt. Schon vor dem Beginn der Zersetzung von APuC (107°C) konnte eine deutliche Verschiebung der Basislinie festgestellt werden. Mit Hilfe der gemäß 3.1. aufgestellten Eichkurve wurde dann die Wärmemenge bestimmt, welche die Substanz im Bereich von 25 bis 80°C aufnahm. Es ergab sich dabei:

$$\overline{c_p} = 511 \text{ J/Mol} \cdot \text{grd} \quad (323 - 378 \text{ K})$$

Für $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ wird in der Literatur ein sehr ähnlicher Wert angegeben:

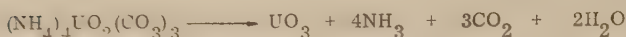
$$\overline{c_p} = 481 \text{ J/Mol} \cdot \text{grd} \quad (348 - 388 \text{ K}) \quad (20)$$

Mit Hilfe dieser Daten konnten nun aber die Standard-Bildungsenthalpien von $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ und $(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$ bestimmt werden. Es gilt:

$$\Delta H^T - \Delta H^\circ = \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

Eine Ungenauigkeit in der folgenden Berechnung ergibt sich dadurch, daß der genaue Verlauf der c_p -Kurve im Bereich der Umwandlung nicht bekannt ist. Da bei der Bestimmung von Peak-Flächen in einer DTA-Kurve die Basislinie jedoch extrapoliert wird, dürfte der resultierende Fehler gering sein.

Die Zersetzung von AUC beginnt merklich zwischen 145 und 150°C:



Mit dieser Gleichung ergibt sich für die Reaktionsenthalpie ΔH° :

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H^{420} - \int_{298}^{420} \Delta c_p dT = \Delta H^{420} - \int_{298}^{420} (c_p(\text{Prod.}) - c_p(\text{Ed.})) dT - 2\Delta H(\text{H}_2\text{O})_{\text{cond.}} = \\ &= \Delta H^{420} - \int_{298}^{420} c_p(\text{UO}_3(\text{s})) dT - 3 \int_{298}^{420} c_p(\text{CO}_2(\text{g})) dT - 4 \int_{298}^{420} c_p(\text{NH}_3(\text{g})) dT - \\ &\quad 2 \int_{373}^{420} c_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) dT - 2\Delta H(\text{H}_2\text{O})_{\text{cond.}} - 2 \int_{298}^{373} c_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) dT + \int_{298}^{420} c_p(\text{AUC}) dT \end{aligned}$$

In der Literatur findet man die unten angegebenen Werte für die Wärmekapazitäten der Produkte (in J/Mol·grad):

$$c_p(\text{UO}_3) = 92,44 + 10,63 \cdot 10^{-3}T - 12,44 \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad (83)$$

$$c_p(\text{CO}_2(\text{g})) = 32,22 + 22,18 \cdot 10^{-3}T - 3,47 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (93)$$

$$c_p(\text{NH}_3(\text{g})) = 28,04 + 26,36 \cdot 10^{-3}T \quad (93)$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 29,29 + 11,59 \cdot 10^{-3}T \quad (93)$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 75,33 \quad (298 \dots \dots 373 \text{ K}) \quad (88)$$

$$c_p(\text{AUC}) = 481,27 \quad (348 \dots \dots 388 \text{ K}) \quad (20)$$

$$\Delta H(\text{H}_2\text{O})_{\text{cond.}} = 40,89 \text{ kJ/Mol} \quad (88)$$

Aus den Berechnungen ergab sich nun für das weitere eine wesentliche Konsequenz:

$$\int_{298}^{420} c_p(\text{Prod.}) dT - \int_{298}^{420} c_p(\text{Ed.}) dT = 937 \text{ J}$$

Dieser Betrag ist aber vernachlässigbar klein gegenüber der Kondensationswärme von Wasser, die mit 51775 J in obige Gleichung eingeht. Somit läßt sich die Differenz zwischen ΔH^{420} und ΔH° im wesentlichen zurückführen auf $\Delta H(\text{H}_2\text{O})_{\text{cond.}}$.

Aus der Reaktionsgleichung und den bereits erörterten Näherungen wird ersichtlich, daß

$$\Delta H_{\text{dec}}^{\text{O}}(1) \cong \Delta H_{\text{dec.}}^{\text{T}}(1) - 2 \Delta H(\text{H}_2\text{O})_{\text{cond.}}$$

und

$$\Delta H_{\text{dec.}}^{\text{O}}(2) \cong \Delta H_{\text{dec.}}^{\text{T}}(2)$$

Aus der Gleichung

$$\Delta H_{\text{f}}^{\text{O}}(\text{AU}_x\text{Pu}_{1-x}\text{C}) = \left[\Delta H_{\text{f}}^{\text{O}}(\text{Prod.}) - \Delta H_{\text{dec.}}^{\text{O}}(1) - \Delta H_{\text{dec.}}^{\text{O}}(2) \right]$$

erhält man für

$$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3 : \Delta H_{\text{f}}^{\text{O}} = -3495,8 \text{ kJ/Mol}$$

$$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3 : \Delta H_{\text{f}}^{\text{O}} = -3443,0 \text{ kJ/Mol}$$

Innerhalb der Reihe der Mischcarbonate ergibt sich dann folgendes Bild:

$(\text{NH}_4)\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	$\Delta H_{\text{f}}^{\text{O}} = -3708,3 \text{ kJ/Mol}$
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	$\Delta H_{\text{f}}^{\text{O}} = -3657,4 \text{ kJ/Mol}$
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	$\Delta H_{\text{f}}^{\text{O}} = -3495,8 \text{ kJ/Mol}$
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$	$\Delta H_{\text{f}}^{\text{O}} = -3443,0 \text{ kJ/Mol}$
$(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$	$\Delta H_{\text{f}}^{\text{O}} = -3357,9 \text{ kJ/Mol}$

4. 3. $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$

Als Bindeglied zwischen Uran und Plutonium war nun auch das Verhalten des analogen Neptunium-Komplexes von Interesse.

4. 3. 1. Darstellung von $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ (=ANpC)

Neptunium lag in Form einer (V)-wertigen Stammlösung vor. Zur Oxidation von Np (V) zu Np(VI) werden in der Literatur eine Reihe von Möglichkeiten beschrieben:

Reagens	Reaktionsbedingungen		
	Lösung	Temperatur	Zeit
Ce(IV)	HClO_4	25°C	schnell
Ag^{2+}	1M HClO_4	25°C	sofort
O_3	HNO_3 (1-7M)	90°C	schnell
NO_3^-	HNO_3	25°C	langsam
BrO_3^-	HClO_4	25°C	mäßig schnell

Tabelle 18 (33) (42)

Auch hier waren wiederum speziell diejenigen Verfahren von Interesse, bei welchen keine Fremdionen eingeschleppt werden. Da gleichzeitig Interesse an NpO_3 -Hydraten bestand, wurde der Ozonisation einer wässrigen Aufschlämmung von $\text{NpO}_2(\text{OH})$ der Vorzug gegeben (43).

Ein Teil der Stammlösung (ca. 20mg Np) wurde mit gasförmigem Ammoniak behandelt, der entstandene Niederschlag abzentrifugiert und mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Dieses Np(V)-Hydroxid konnte durch Ozonisieren (5h. 95°C 7) schließlich in $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ überführt werden (vgl. auch Kapitel 7). Durch Lösen in verdünnter HNO_3 ließ sich nun eine NpO_2^{2+} -Lösung herstellen, aus der nach Zugabe von festem Ammoniumcarbonat der Komplex $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ ausfiel. Ca. 4mg dieser Substanz wurden für ein Absorptionsspektrum in verdünnter Perchlorsäure aufgelöst. Tabelle 19 zeigt die für Np(V) und Np(VI) charakteristischen Absorptionsbanden:

	λ in nm	ϵ
NpO_2^+	1620	4
	1117	6
	1096	23
	983	386,9
	617	23,7
NpO_2^{2+}	1480	5
	1223	45
	557	6,8
	476	6,4

Tabelle 19 (37)

Das im Labor vorhandene Spektralphotometer (Beckman DB 2) umfaßt nur den Bereich von 250 bis 900nm, d. h. es kann nur der etwas stärkere NpO_2^+ -Peak bei 617nm erfaßt werden. Das völlige Fehlen jeglicher Absorptionsbanden in den aufgenommenen Spektren war also der Beweis, daß die Oxidation quantitativ zu Np(VI) verlief.

4. 3. 2. Röntgenographische Untersuchung von $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$

Das Stichdiagramm von ANpC wurde mit den Linienmustern der analogen Uran- und Plutoniumkomplexe verglichen:

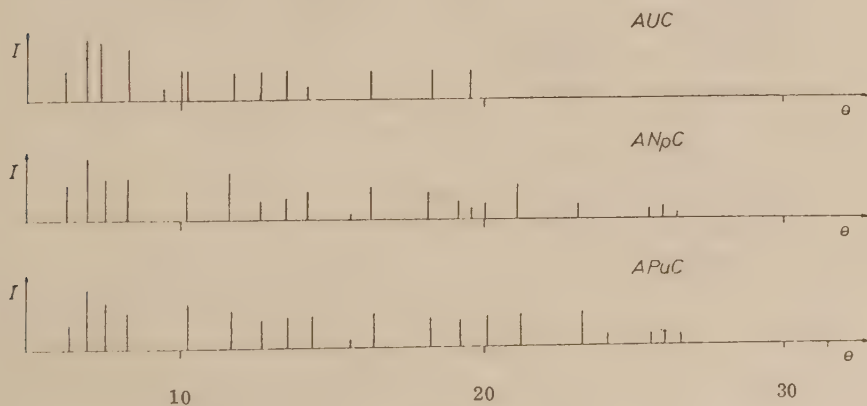


Abb. 38

Abb. 38 zeigt gute Übereinstimmung der Strichdiagramme, sodaß eine Auswertung der Pulveraufnahme von ANpC durchgeführt wurde.

Tabelle 20: Auswertung der Pulveraufnahme von $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
6,25	5	7,081	7,015	110
6,95	10	6,371	6,333	002
7,40	7	5,985	5,954	111
8,40	7	5,277	5,299	200
10,25	5	4,332	4,306	$\bar{2}02$
11,60	6	3,834	3,859	202
12,70	3	3,501	3,505	113
13,55	4	3,290	3,305	310
14,25	4	3,132	3,120	311
15,70	2	2,849	2,861	$\bar{2}04$
18,25	5	2,461	2,478	$\bar{1}33$
19,25	3	2,338	2,338	330
19,60	2	2,287	2,269	224
20,15	3	2,238	2,237	$\bar{4}22$
21,25	5	2,127	2,129	$\bar{2}25$
23,25	3	1,953	1,955	$\bar{4}24$
25,60	2	1,784	1,784	424
26,05	3	1,755	1,754	440
26,50	2	1,727	1,723	$\bar{4}42$

System: Monoklin

Raumgruppe: C2/c

$$a = 10,665 \text{ \AA} + 0,057 \text{ \AA}$$

$$b = 9,356 \text{ \AA} + 0,050 \text{ \AA} \quad \beta = 96,36$$

$$c = 12,741 \text{ \AA} + 0,068 \text{ \AA}$$

$$V = 1264,0 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 21: Kristallographische Daten der Reihe AUC - ANpC - APuC

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	V(Å ³)	D _x (g/cm ³)
AUC	10,654	9,356	12,824	96,42	1270,7	2,73
ANpC	10,665	9,356	12,741	96,36	1264,0	2,73
APuC	10,477	9,279	12,882	97,05	1246,5	2,79

System: Monoklin

Raumgruppe: C2/c

Z = 4

Zur Struktur von $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ vgl. Kapitel 4. 1. 5. (44)(45)

4. 3. 3. Thermisches Verhalten von ANpC

Die massenspektrometrische Untersuchung des thermischen Abbaus von $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ ergab folgendes Bild:

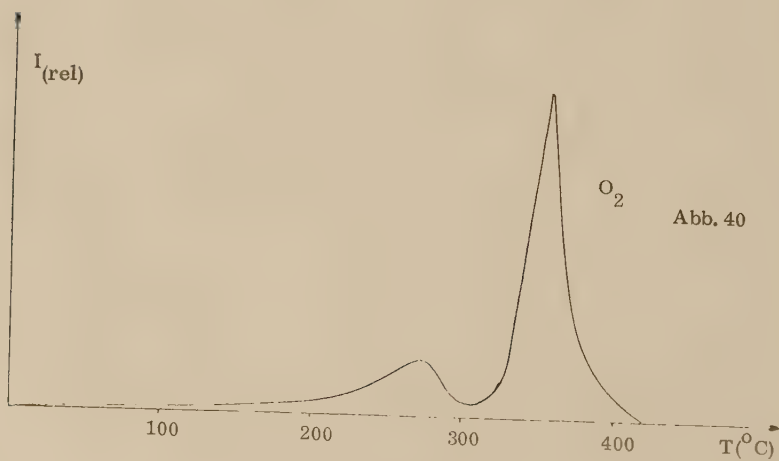
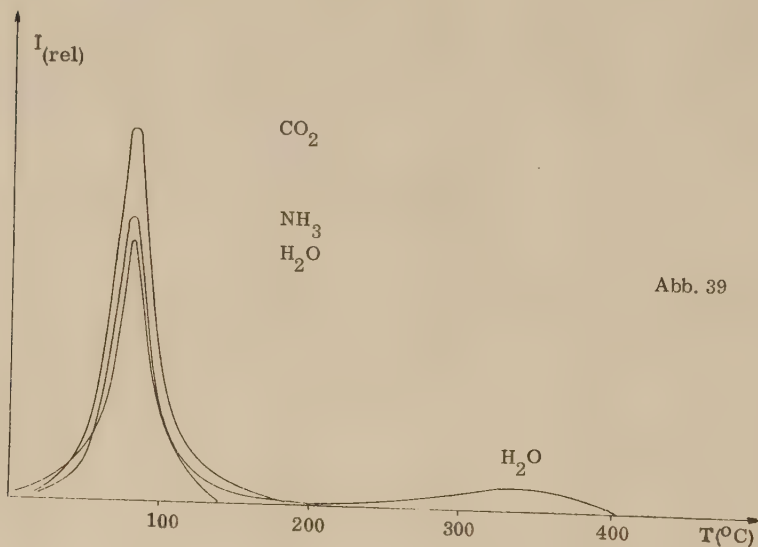


Abb. 41 zeigt das dazugehörige DTA-Diagramm. Zwei Peaks repräsentieren die beiden Teilschritte des thermischen Abbaus: Bei ca. 120°C synchrone Abspaltung von NH_3 , CO_2 und H_2O , bei etwa 280°C Abgabe von Sauerstoff und etwas Wasser (vgl. Massenspektrum).

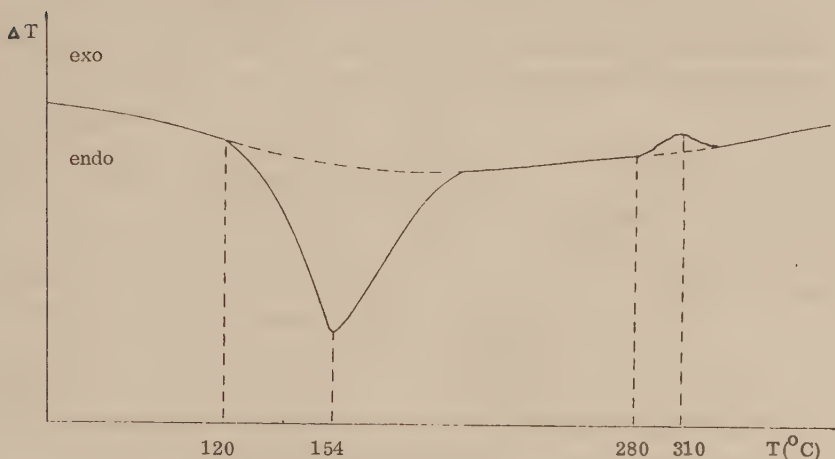
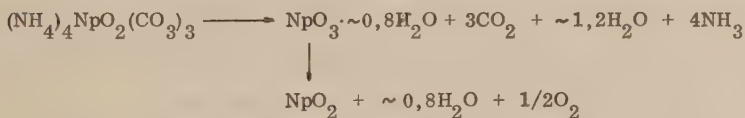


Abb. 41

Als Endprodukt des thermischen Abbaus von ANpC konnte bei hohen Temperaturen durch Pulveraufnahmen NpO_2 nachgewiesen werden. Von Interesse war nun die Natur des nach dem ersten Reaktionsschritt auftretenden Zwischenprodukts. Dazu wurde eine genau eingewogene Charge von $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ für 90 min auf 160°C erhitzt. Bei der so erhaltenen Substanz handelte es sich jedoch bereits um NpO_2 (Pulveraufnahme). Deshalb wurde ein zweiter Ansatz 15min lang auf 105°C erhitzt. Dabei konnte eine hydratisierte Form des Trioxids erhalten werden: $\text{NpO}_3 \cdot \sim 0,8\text{H}_2\text{O}$ (Absorptionsspektrum, Moisture Analyzer). Der thermische Abbau von ANpC kann also wie folgt formuliert werden:



(vgl. dazu auch Kapitel 8)

Wie bei den U/Pu-Mischcarbonaten und unter Verwendung derselben Näherungen wurde auch hier die Standardbildungsenthalpie bestimmt (vgl. 4. 2. 5.)

$$\Delta H_f^0(\text{ANpC}) = \Delta H_f^0(\text{Prod.}) - \Delta H_{\text{dec.}}^0(1) - \Delta H_{\text{dec.}}^0(2)$$

Dabei stellen $\Delta H_{\text{dec.}}^0(1)$ und $\Delta H_{\text{dec.}}^0(2)$ die Wärmetönungen der beiden Teilschritte des thermischen Abbaus dar. Für sie gilt:

$$\Delta H_{\text{dec.}}^0(1) = \Delta H_{\text{dec.}}^{393}(1) - 1,2 \Delta H(\text{H}_2\text{O})_{\text{cond.}}$$

$$\Delta H_{\text{dec.}}^0(2) = \Delta H_{\text{dec.}}^{568}(2) - 0,8 \Delta H(\text{H}_2\text{O})_{\text{cond.}}$$

Gefunden wurde:

$$\Delta H_{\text{dec.}}^{393}(1) = 438,2 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H_{\text{dec.}}^{568}(2) = -42,3 \text{ kJ/Mol}$$

Unter Verwendung von $\Delta H_f^0(\text{NpO}_2) = -1074,3 \text{ kJ/Mol}$ (84) und der in Kapitel 4. 2. 5. verwendeten Werte für die Standardbildungsenthalpien von NH_3 , H_2O und CO_2 , sowie von

$$\Delta H_{\text{dec.}}^0(1) = 487,3 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H_{\text{dec.}}^0(2) = -9,6 \text{ kJ/Mol}$$

erhält man:

$$\Delta H_f^0(\text{ANpC}) = -3489,4 \text{ kJ/Mol}$$

Betrachtet man die Reihe Uran - Neptunium - Plutonium, so ergibt sich folgendes Bild:

$$(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \quad \Delta H_f^0 = -3708,3 \text{ kJ/Mol}$$

$$(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3 \quad \Delta H_f^0 = -3489,4 \text{ kJ/Mol}$$

$$(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3 \quad \Delta H_f^0 = -3357,9 \text{ kJ/Mol}$$

4.4. Versuche zur Darstellung von $(\text{NH}_4)_4\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$

In der Literatur findet man nur wenig Information über Verbindungen des (VI)-wertigen Americiums. Zu ihnen gehören z. B. die Substanzen $\text{CsAmO}_2\text{Cl}_4$, Li_6AmO_6 , Na_6AmO_6 , $\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (47), aber auch die nicht näher definierten Na -, Ba- und Ca-Americyl-Carbonate (46). Anschließend an die Reihe AUC - ANpC - APuC galt das Interesse nun der Synthese von Ammonium-Americyl-Carbonat.

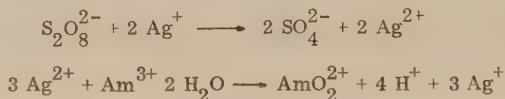
4.4.1. Oxidation von Am(III) zu Am(VI)

In der Reihe der Actiniden nimmt die Beständigkeit der höheren Oxidationsstufen mit steigender Ordnungszahl ab. Die jeweils stabilsten Oxidationsstufen für die betrachteten Elemente sind U(VI), Np(V), Pu(IV) und Am(III) (37). Dies spiegelt sich auch im Redox-Potential des Paares $\text{Am}^{3+}/\text{AmO}_2^{2+}$ (1,68V, saure Lösung pH 1) wider, aus dem ersichtlich wird, daß zur Darstellung von Am(VI) bereits sehr starke Oxidationsmittel eingesetzt werden müssen (34). Tabelle 22 listet einige von ihnen auf:

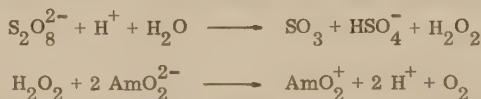
Reagens	Reaktionsbedingungen		Zeit
	Lösung	Temperatur	
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	0,2M HNO_3	85-90°C	80% Am(VI), in 15min Reduktion zu Am(V)
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Ag(II)}$	0,2M HNO_3	85-90°C	nach 15min vollständige Oxidation, stabil in An- wesenheit von Ag(II)
O_3	0,1M NaHCO_3	0 bis 90°C	vollständige Oxidation nach einer Stunde
O_3	2M Na_2CO_3	25°C	vollständige Oxidation nach einer Stunde
Ag(II)	0,3M HClO_4	25°C	vollständige Oxidation, langsam

Tabelle 22 (33)

Die Oxidation von Am(III) in einer Ammoniumcarbonat-Lösung mit Hilfe von Ozon erschien nicht sinnvoll, da O_3 sehr schnell die vorliegenden NH_4^+ -Ionen zerstört. Deshalb war besonders die Umsetzung von Am(III) mit $S_2O_8^{2-}/Ag(II)$ von Bedeutung, welche wie folgt formuliert werden kann:



Die Reaktion läuft allerdings nur dann ab, wenn in verdünnter HNO_3 ($< 0,5 n H^+$) gearbeitet wird. Bei größeren Säurekonzentrationen wirkt $S_2O_8^{2-}$ reduzierend auf Am(VI), was in den beiden folgenden Gleichungen zum Ausdruck kommt (50) :



Die nach der Oxidation vorliegenden Ag^+ -Ionen wirken nicht störend: Zum einen wird mit einem zehnfachen Überschuß an Ammonium-Peroxodisulfat gearbeitet, zum anderen müssen Ammonium-Americylcarbonate ohnehin durch Zugabe von $(NH_4)_2CO_3$ gefällt werden, sodaß die Silber-Ionen in jedem Fall in Form von $Ag(NH_3)_2^+$ komplex in Lösung bleiben.

Besonders vorteilhaft erschien es, die oben angeführte Oxidation von Am(III) in Gegenwart einer geringen Menge Phosphorsäure durchzuführen (50)

Abb. 42 zeigt, inwiefern H_3PO_4 die Reaktion beschleunigt:

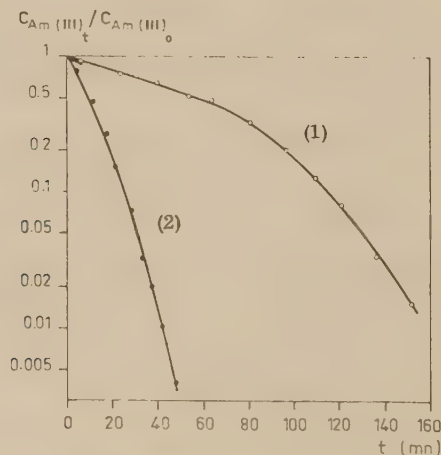


Abb. 42

(1) ohne
(2) mit H_3PO_4

Eine so hergestellte AmO_2^{2+} -Lösung wurde vorsichtig mit einer verdünnten Ammoniumcarbonat-Lösung versetzt: Dabei fiel eine zitronengelbe Substanz aus, bei der es sich nicht wie erwartet um ein Carbonat, sondern um ein Phosphat des (VI)-wertigen Americiums handelt (vgl. Kapitel 6). Deshalb wurde bei allen weiteren Versuchen auf die katalytische Wirkung der Phosphorsäure verzichtet. Um die Strahlenbelastung minimal zu halten, wurden **alle** Experimente mit maximal 5mg des stark γ -aktiven Am-241 durchgeführt.

Einen typischen Ansatz zeigt Tabelle 23:

Reaktionsbedingungen
0,1 bis 0,3N HNO_3 ca. $2 \cdot 10^{-3}\text{M Am(III)}$ 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 10^{-2}M AgNO_3

Das Ende der Oxidationsreaktion konnte durch Absorptionsspektren festgestellt werden:

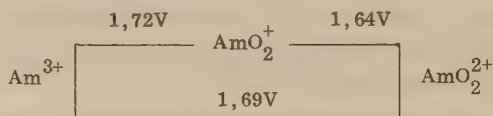
	λ in nm	ϵ
Am^{3+}	813	66,3
	811	64,4
	503	378
	377	18,6
AmO_2^+	715	59
	646	9,5
	513	45
	415	12
AmO_2^{2+}	757	10,4
	731	11,4
	663	30,5
	619	12,6
	548	12,8

Tabelle 23

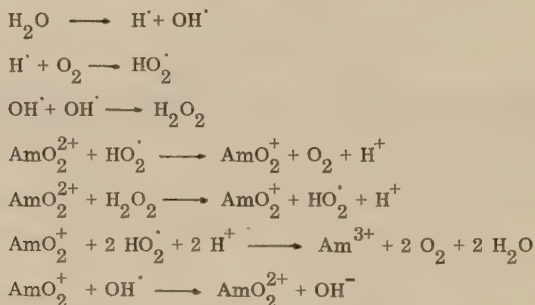
Absorptionsbanden von drei-, fünf- und sechswertigem Americium (37)

4. 4. 2. Stabilität von Am(VI)

Sechswertiges Americium ist ein sehr starkes Oxidationsmittel, was auch im Redoxpotential zum Ausdruck kommt (54):



AmO_2^{2+} -Ionen werden also sehr empfindlich reagieren auf die Anwesenheit reduzierender Agenzien. Diese werden aber in größerem Maße erzeugt durch die radiolytische Wasserspaltung unter dem Einfluß der α -Strahlung von Am-241:



Die durch die Radiolyse erzeugten Radikale und das entstehende Wasserstoffperoxid bewirken eine Autoreduktion von Am(VI), die bei etwa 4%/Stunde liegt, sofern Carbonat-Ionen vorhanden sind (46)(47)(48)(49). Wenn die komplexierende Wirkung der Carbonat-Ionen verschwindet, d. h. bei abnehmender CO_3^{2-} -Konzentration, können sogar Autoreduktionsraten bis zu 40%/Stunde beobachtet werden (46).

Ein weiteres Stabilitätskriterium ist durch die Konkurrenz zwischen Am(V) und Am(VI) gegeben: Am(VI) wird stark komplexiert durch Carbonat- bzw. Bi-Carbonat-Ionen, während Am(V) in diesem Medium relativ schwerlösliche Doppelsalze bildet. In Gegenwart von Kalium-Ionen beispielsweise wird Am(VI) schnell durch Wasser reduziert, es fällt schwerlösliches Kalium-Americyl(V)-Carbonat aus. Das entsprechende Natriumsalz dagegen ist leichtlöslich. mit dem Resultat, daß Am(VI) in einer Na_2CO_3 -Lösung stabilisiert werden kann.

Das Verhalten von Am(VI) in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde durch Einleiten von Ammoniak in eine durch Oxidation mit $\text{Ag}^+ / (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ frisch hergestellte, 0,2n salpetersaure AmO_2^{2+} -Lösung untersucht. Dabei ergab sich folgendes Bild:

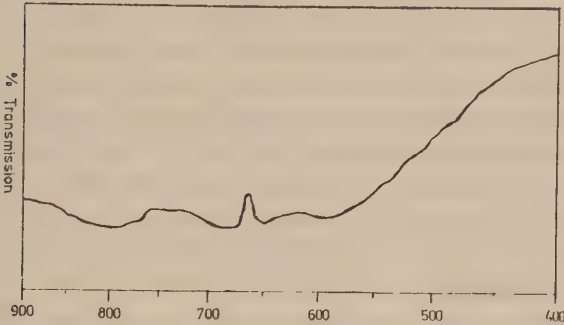


Abb. 43:

Am(VI) in HNO_3 ,
pH ~1

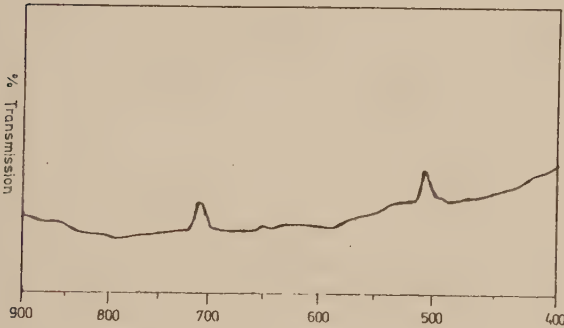


Abb. 44

Dieselbe Lösung + NH_3
pH ~4, 5

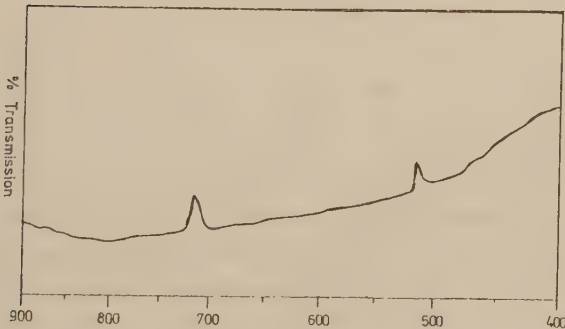


Abb. 45

Dieselbe Lösung + NH_3
pH ~9

Daraus ist ersichtlich, daß bei pH 5 bereits die Hauptmenge des Am(V) reduziert wurde.

Dasselbe Phänomen konnte nun auch festgestellt werden bei Zugabe einer $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung: In allen Fällen fielen Substanzen aus, deren Absorptionsspektren lediglich die für Am(V) typischen Banden aufwiesen. Intermediär konnten in den Lösungen dunkelrote Schlieren beobachtet werden, welche charakteristisch sind für den Am(V)-Carbonat-Komplex. Durch die anwesende Salpetersäure wurden allerdings die Carbonat-Ionen in Form von CO_2 ausgetrieben, gleichzeitig durch die Ammonium-Ionen aber der pH-Wert erhöht. Zusammen mit den erörterten Mechanismen der Am(V)-Reduktion läßt sich somit erklären, warum die erhaltenen Verbindungen ausschließlich fünfwertiges Americium enthielten.

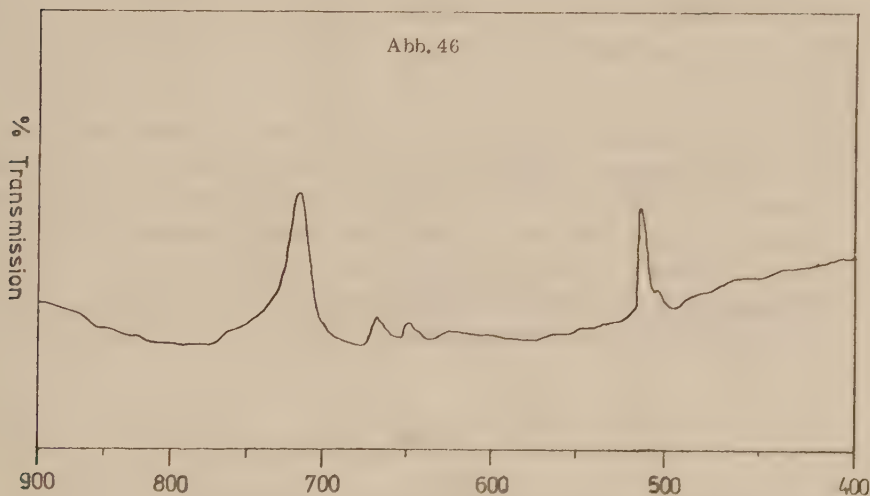
Diese Ergebnisse haben zur Untersuchung einiger Carbonate (V)-wertiger Actiniden geführt.

5. Carbonate (V)-wertiger Actiniden: $(\text{NH}_4)_{2x+1}\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_{x+1}$
 An = Am, Np

5.1. $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$ und $(\text{NH}_4)_5\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$

5.1.1. Darstellung

Der HNO_3 -sauren Am-Stammlösung wurde 1ml (ca. 5mg Americium) entnommen, und das Hydroxid durch Einleiten von Ammoniak gefällt. Auf das mit Wasser mehrfach nachgewaschene $\text{Am}(\text{OH})_3$ ließ man nun unter gleichzeitigem Erwärmen mit der IR-Lampe für ca. 30 min die Oxidationslösung (Tab. 23) einwirken. Im Anschluß daran wurde vorsichtig eine Ammoniumcarbonat-Lösung zugegeben, bei pH 7 bis 8 zeigte sich eine Trübung. Nach Abzentrifugieren erhielt man einen weißen Niederschlag, der, wie ein Absorptionsspektrum zeigt, ausschließlich aus fünfwertigem Americium besteht (51):

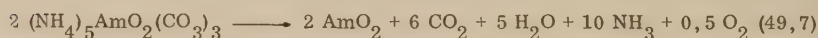
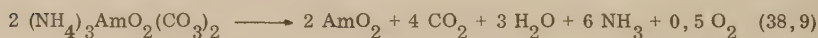
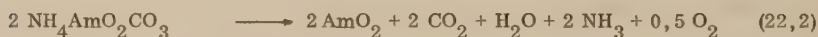


In einem zweiten Versuch wurde die AmO_2^{2+} -Lösung mit festem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ versetzt, wobei ein brauner Niederschlag ausfiel, bei dem es sich wiederum um eine Am(V)-Verbindung handelte.

Der thermische Abbau der beiden Substanzen bei etwa 500°C ergab weitere wichtige Aufschlüsse, besonders aus dem Verhältnis von Rück- zu Einwaage:

Substanz	Gewichtsverlust %
weiße Verb.	23,1
braune Verb.	48,9

In der Literatur findet man Angaben über die Carbonate $K_3AmO_2(CO_3)_2$ und $K_5AmO_2(CO_3)_3$, welche als bräunliche Verbindungen beschrieben werden (54)(55). Wenn man davon ausgeht, daß die Art des ausfallenden Ammonium-Americyl(V)-Carbonats von der $(NH_4)_2CO_3$ -Konzentration abhängt, können ähnliche Verhältnisse wie im entsprechenden Kalium-System erwartet werden. Beim thermischen Abbau ergäbe sich dann folgendes Bild:

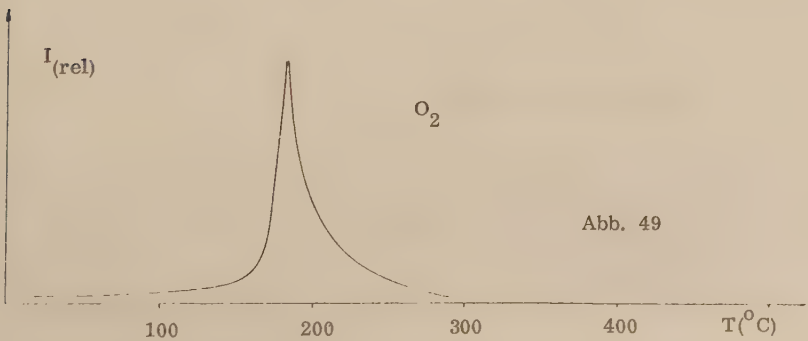
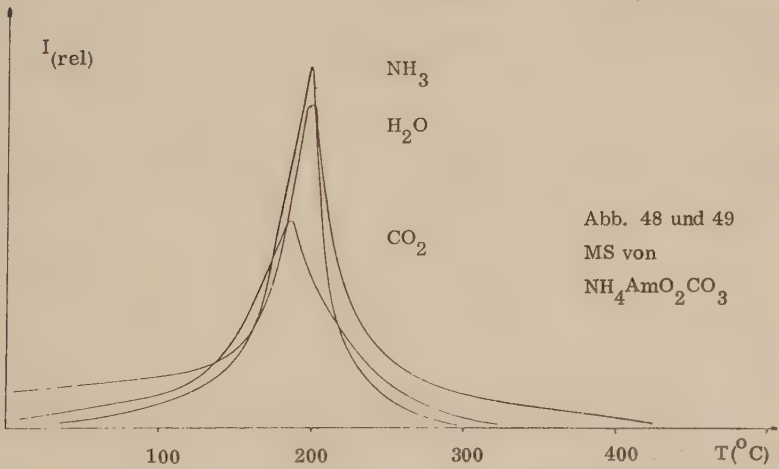
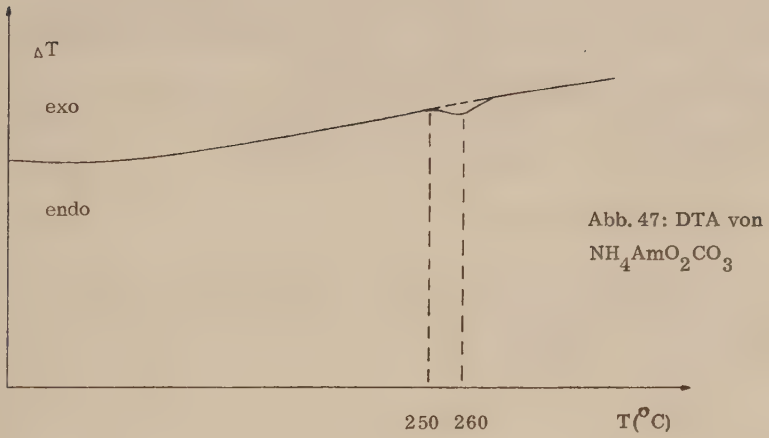


Die in Klammer angegebenen Werte hinter den einzelnen Gleichungen geben den jeweiligen berechneten Gewichtsverlust in Prozent an. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse, welche sich mit den berechneten Werten korrelieren ließen, konnte die weiße Verbindung als $NH_4AmO_2CO_3$ eingeordnet werden, während es sich bei der braunen Substanz mit Sicherheit um $(NH_4)_5AmO_2(CO_3)_3$ handelt.

Die Endprodukte des thermischen Abbaus wurden röntgenographisch identifiziert, es handelte sich in beiden Fällen um AmO_2 .

5.1.2. Thermisches Verhalten von $NH_4AmO_2CO_3$

Von dieser Substanz waren ausreichende Mengen vorhanden, die sowohl die Aufnahme eines DTA-Diagramms als auch eines Massenspektrums ermöglichten. Die Abbildungen 46-48 zeigen die Ergebnisse:

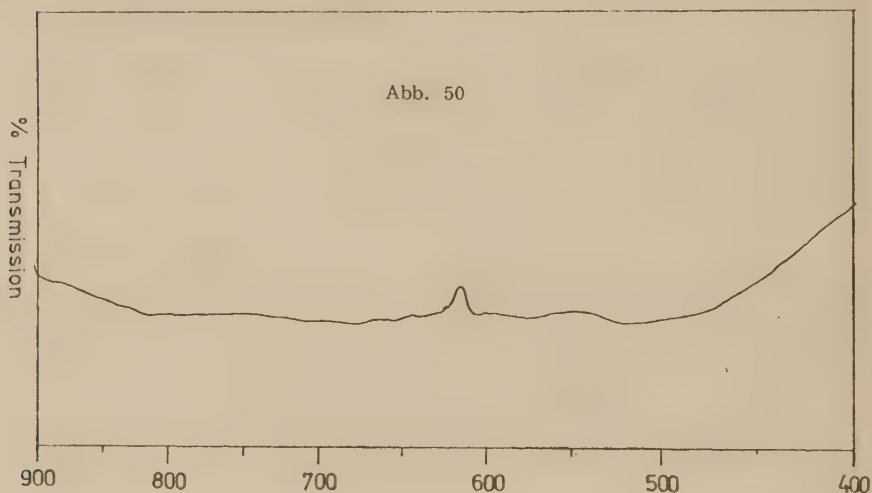


Aus dem Massenspektrum ist ersichtlich, daß bei 180 bis 200 °C in einem Schritt NH_3 , CO_2 , H_2O und auch O_2 abgespalten wird. Im DTA-Diagramm, welches unter Normaldruck aufgenommen wurde, bewirkt diese Reaktion einen sehr schwachen, endothermen Peak bei etwa 260 °C.

5. 2. $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$

5. 2. 1. Darstellung von Np(V)

Ca. 10 mg $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vgl. 4. 3. 1. und 7) wurden in 1N HNO_3 aufgelöst. Nach Zugabe von Hydroxylamin-Hydrochlorid konnte spektralphotometrisch Np(V) nachgewiesen werden:



5. 2. 2. Präparation von $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$

Die so erhaltene Np(V)-Lösung wurde vorsichtig mit Ammoniumcarbonat-Lösung versetzt. Bei pH 9 zeigte sich eine Trübung und nach Abzentrifugieren erhielt man eine türkisgrüne Substanz. Nach Trocknung an Luft wurde davon eine Pulveraufnahme angefertigt.

5. 3. Röntgenographische Untersuchungen an $(\text{NH}_4)_{2x+1}\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_{x+1}$

Das in der Literatur genau beschriebene $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$ (52)(53) diene als Referenz zur Interpretation der von $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$ und $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$ angefertigten Pulveraufnahmen. Abb. 51 zeigt den Vergleich der Strichdiagramme:

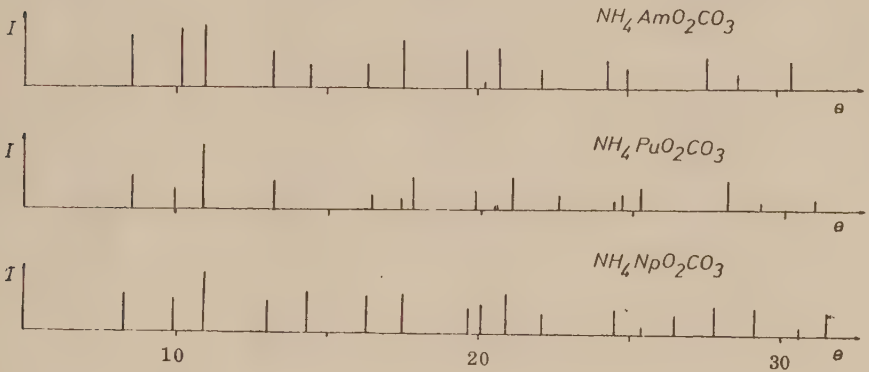


Abb. 51

Auch von $(\text{NH}_4)_5\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$ konnte ein Strichdiagramm erstellt werden:



Abb. 52

Über das entsprechende Kalium-Americyl(V)-Carbonat liegen jedoch keine röntgenographischen Daten vor, sodaß keinerlei Vergleichsmöglichkeiten bestanden. $\text{K}_5\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$ wird lediglich erörtert im Zusammenhang mit der Americium-Curium-Trennung (49) sowie der Fällung von Am(V) an U(VI)- und Pu(VI)-Trägermaterial (54).

Tabelle 25: Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
8,45	7	5,2461	5,2035	002
10,05	5	4,4175	4,4223	100
10,80	10	4,1140	4,0701	101
13,15	5	3,3885	3,3697	102
16,35	6	2,7384	2,7294	103
17,80	7	2,5425	2,5532	110
19,60	5	2,2981	2,2922	112
20,00	6	2,2539	2,2424	104
21,85	7	2,1659	2,1629	201
22,10	4	2,0490	2,0563	113
24,30	4	1,8733	1,8646	203
26,40	3	1,7378	1,7345	006
27,80	5	1,6529	1,6503	211
29,10	3	1,5851	1,5913	212
30,45	2	1,5211	1,5156	205

System: Hexagonal
Raumgruppe: $C6/mmc$ (52)

$$a = 5,106 \text{ \AA} \pm 0,029 \text{ \AA}$$

$$c = 10,407 \text{ \AA} \pm 0,060 \text{ \AA}$$

$$V = 235,01 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 26: Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
8,55	8	5,1852	5,1681	002
10,20	9	4,3532	4,4045	100
10,95	10	4,0583	4,0520	101
13,25	6	3,3634	3,3522	102
16,40	3	2,7303	2,7137	103
17,60	7	2,5495	2,5430	110
19,70	6	2,2869	2,2817	112
20,30	2	2,2220	2,2288	104
20,80	6	2,1709	2,1539	201
22,20	3	2,0402	2,0460	113
24,40	4	1,8661	1,9714	105
25,05	3	1,8207	1,8125	114
27,75	4	1,6556	1,6647	210
28,75	2	1,6027	1,6041	115
30,70	3	1,5077	1,5072	205

System: Hexagonal

Raumgruppe: $C6/mmc$

$$a = 5,086 \text{ \AA} \pm 0,026 \text{ \AA}$$

$$c = 10,336 \text{ \AA} \pm 0,053 \text{ \AA}$$

$$V = 231,54 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 27 zeigt die kristallographischen Daten auf einen Blick:

Substanz	a = b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	D _x (g/cm ³)
NH ₄ NpO ₂ CO ₃	5,106	10,407	235,01	4,90
NH ₄ PuO ₂ CO ₃	5,090	10,390	233,11	4,99 (53)
NH ₄ AmO ₂ CO ₃	5,086	10,336	231,54	5,04

System: Hexagonal

Raumgruppe: C6/mmc

Z = 2

Betrachtet man das Volumen der Elementarzelle in Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Actinids, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

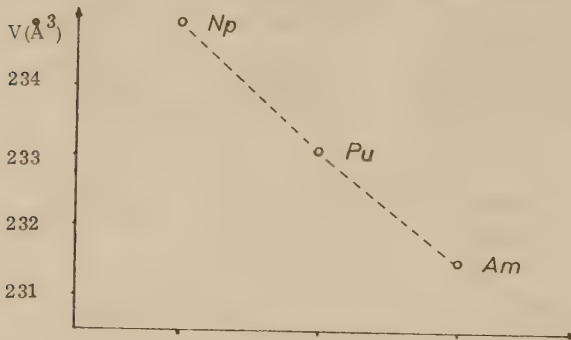


Abb. 53

Volumenkontraktion
der Elementarzelle

Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Ionenradien, welche man für sechswertige Actiniden findet (37)(57):

Element	Ionischer Radius (Å)
Np	0,82
Pu	0,81
Am	0,80

Tabelle 28

6. Phosphate und Arsenate von Americium(VI)

6.1. $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Die Oxidation von Am(III) mit $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Ag}^+$ läuft in Gegenwart geringer Mengen Phosphorsäure äußerst schnell ab, bei Temperaturen um 80 bis 90°C erhält man innerhalb von 10 min quantitativ Am(VI) (50) (58).

Ca. 4mg Americium wurden nach diesem Verfahren oxidiert, die Reaktionsbedingungen zeigt Tabelle 29:

Oxidation Am(III)-Am(VI)	
0,2N HNO_3	
ca. $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ Am(III)	
0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Tab. 29
10^{-2}M AgNO_3	
10^{-2}M H_3PO_4	

In die so erhaltene AmO_2^{2+} -Lösung wurde nun NH_3 eingeleitet, bei pH 3,5 konnte eine Trübung beobachtet werden. Nach Abzentrifugieren und Trocknung an Luft ließ sich eine zitronengelbe Substanz isolieren, deren Absorptionsspektrum nur die Banden von sechswertigem Americium aufwies. Von dem Präparat wurde eine Pulveraufnahme angefertigt.

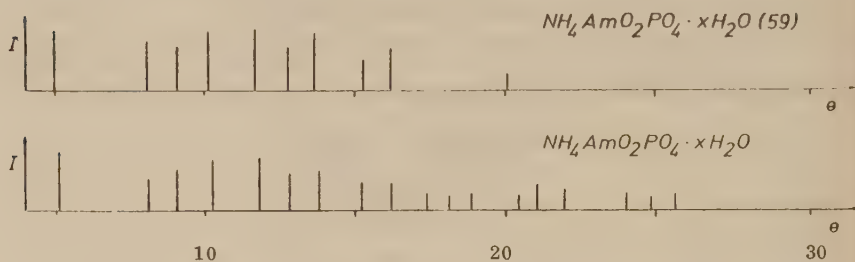
6.2. $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{AsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Es lag nun die Vermutung nahe, daß die Anwesenheit von Arsensäure sowohl die Oxidation von Am(III) beschleunigen als auch zur Bildung entsprechender Am(VI)-Arsenate führen sollte. Deshalb wurden in einem zweiten Versuch die Reaktionsbedingungen dahingehend geändert, daß man in Gegenwart von 10^{-2}M H_3AsO_4 oxidierte, während die Konzentrationen der anderen Reaktionspartner (Tab. 29) unverändert blieben. Anschließendes Einleiten von Ammoniak führte bei pH 3 bis 4 zu einer Trübung der Lösung. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit H_2O nachgewaschen, an Luft getrocknet und röntgenographisch identifiziert. Ein parallel dazu aufgenommenes Absorptionsspektrum dieser Substanz (gelöst in 0,5N HNO_3) ließ ebenfalls nur die Banden von Am(VI) erkennen.

6.3. Röntgenographische Untersuchung

Die gemäß 6.1. hergestellte Substanz konnte röntgenographisch als $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden:

Abb. 54



In der Literatur werden für dieses tetragonale System die Gitterkonstanten mit $a = 6,96 \text{ \AA}$ und $c = 9,03 \text{ \AA}$ angegeben (59), eigene Berechnungen ergaben die Werte $a = 6,99 \text{ \AA}$ und $c = 9,06 \text{ \AA}$.

Als Referenz für $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{AsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurde die analoge Plutonyl-Verbindung herangezogen (60):

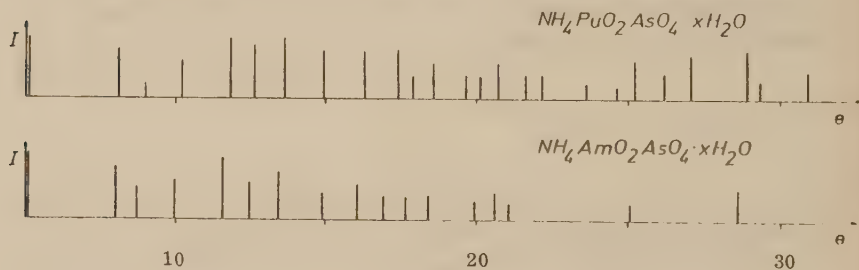


Abb. 55

Tabelle 30: Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{AsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
8,00	8	5,50	5,55	011
8,75	4	5,06	5,02	110
10,00	6	4,43	4,45	002
11,70	10	3,80	3,77	012
12,55	6	3,54	3,55	020
13,55	8	3,29	3,30	021
15,00	3	2,97	2,96	003
16,15	5	2,77	2,77	022
17,05	3	2,59	2,58	122
17,75	3	2,52	2,51	220
18,55	3	2,42	2,41	221
20,15	2	2,24	2,24	130
20,75	4	2,17	2,18	131
21,15	3	2,13	2,12	014
25,25	5	1,80	1,80	232

System: Tetragonal

$$a = 7,111 \text{ \AA} \pm 0,034 \text{ \AA}$$

$$b = 8,939 \text{ \AA} \pm 0,043 \text{ \AA}$$

$$V = 450,5 \text{ \AA}^3$$

Substanz	Gitterkonstanten	
	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
$\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{AsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	7,10	8,77 (60)
$\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{AsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	7,11	8,93

Tabelle 31

$\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{AsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich mit der entsprechenden Plutonylverbindung

Es sei in diesem Zusammenhang noch erwähnt, daß im Verlauf von weiterführenden Untersuchungen von D. Lawaldt und G. D. Werner die ganze Palette von Alkali-Americyl(VI)- Phosphaten und Arsenaten dargestellt werden konnte (56)(61).

7. Actinidentrioxid-Hydrate des Typs $\text{AnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{U} + \text{Pu}$

$x = 0, 8 \dots 1, 0 ; 1, 8 \dots 2, 0$

7.1. Allgemeines

Während das System Urantrioxid-Wasser in der Literatur ausführlich beschrieben wird (62)(63)(64)(65)(66)(67), existiert nur wenig Information über die Systeme $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{PuO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (43)(68)(69)(70). Diese wiederum befaßt sich hauptsächlich mit der Interpretation der IR-Spektren, während über kristallographische Daten keine Aussage gemacht wird. Genau wie die komplexen Mischcarbonate sollten nun aber auch gerade die Uran-Plutonium-Mischtrioxid-Hydrate mit statistischer U-Pu-Verteilung als Ausgangssubstanzen für die Brennelementherstellung von besonderem Interesse sein. Es wurde deshalb versucht, sowohl kristallographische Daten als auch Kenntnis über das thermische Verhalten dieser Verbindungsklasse zu gewinnen.

7.2. Präparation von $\text{AnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 8 \dots 2, 0$)

Um vergleichbare Substanzen zu erhalten, wurde zur Darstellung der Trioxide stets dasselbe Verfahren herangezogen. Die Methode der Wahl bestand in der Ozonisation von Uran-, Neptunium- und Plutoniumhydroxiden, wobei die Versuche mit Ansätzen in der Größenordnung von 40mg Schwermetall durchgeführt werden konnten (43).

7.2.1. $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zur Synthese von $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden ca. 70mg UCl_4 in Wasser gelöst, und durch Einleiten von Ammoniak sofort $\text{U}(\text{OH})_4$ ausgefällt. Nach mehrfachem Auswaschen mit H_2O , zweistündigem Ozonisieren bei 90°C und anschließender Lufttrocknung konnte eine orange-gelbliche Substanz gewonnen werden. Diese zeigte im Absorptionsspektrum (gelöst in wenig 1n HNO_3) lediglich die Banden von U(VI). Eine weitere Teilmenge wurde mit Hilfe des Moisture Analyzers auf ihren Wassergehalt hin untersucht. Mit dem gefundenen Wert von 10,6% ließ sich die Substanz als $\text{UO}_3 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ formulieren.

7. 2. 2. $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Der Neptunium-Stammlösung, welche hauptsächlich Np(V) neben wenig Np(IV) enthielt, wurden ca 10mg Np entnommen. Das mit NH_3 ausgefällte Hydroxid wurde wie gehabt oxidiert, nach vierstündigem Ozonisieren erhielt man eine schokoladenbraune Substanz. Das Fehlen jeglicher Peaks im Absorptionsspektrum im Bereich von 300 bis 900 nm bewies, daß lediglich Np(VI) vorlag (vgl. Tab. 19). Zusammen mit der Wassergehaltsbestimmung (10,8%) konnte die Substanz als $\text{NpO}_3 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ eingeordnet werden.

7. 2. 3. $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Das in der Stammlösung vorliegende vier- und sechswertige Plutonium mußte zunächst durch vorsichtige Zugabe von $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (IR-Lampe) reduziert werden. Intensive Blaufärbung zeigte an, daß die Lösung nur noch Pu(III) enthielt. Durch Einleiten von Ammoniak konnte $\text{Pu}(\text{OH})_3$ gefällt werden, welches in Form einer wässrigen Aufschlämmung bei 90°C acht Stunden lang ozonisiert wurde. Das Ende der Oxidationsreaktion ließ sich spektralphotometrisch durch die Anwesenheit des Pu(VI)-Peaks bei 830 nm nachweisen, während gleichzeitig die Pu(IV)-Bande bei 470 nm fehlte. Eine parallel dazu durchgeführte Wassergehaltsbestimmung mit Hilfe des Moisture Analyzers ergab einen Wert von 10,9%, sodaß die Substanz als $\text{PuO}_3 \cdot 1,95\text{H}_2\text{O}$ identifiziert wurde.

7. 3. Die Reihe $\text{U}_n\text{Pu}_{1-n}\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1,8 \dots 2,0$)

7. 3. 1. Prinzipielles

Zur Reduktion von Uran neben Plutonium wurde hier ein neuer Weg beschritten: Da U und Pu in Lösung komplizierte Redoxreaktionen miteinander eingehen, konnte die Anwesenheit von U(VI) nicht vollständig ausgeschlossen werden. Beim anschließenden Einleiten von Ammoniak mußte also mit der Bildung von "Ammonium-Uranat" bzw. "-Diuranat" einerseits und dem Entstehen von $\text{Pu}(\text{OH})_3$ andererseits gerechnet werden. Dies war nun aber unerwünscht, da der Niederschlag möglichst homogen sein sollte, was z. B. von einem Hydroxidgemisch eher zu erwarten stand, als von einem Gemisch aus Hydroxid und Oxometallat. Die kathodische Reduktion von Uran neben Plutonium hat sich als recht brauchbarer Weg zur Darstellung von Mischhydroxiden erwiesen (71).

Abbildung 56 zeigt die Versuchsanordnung:

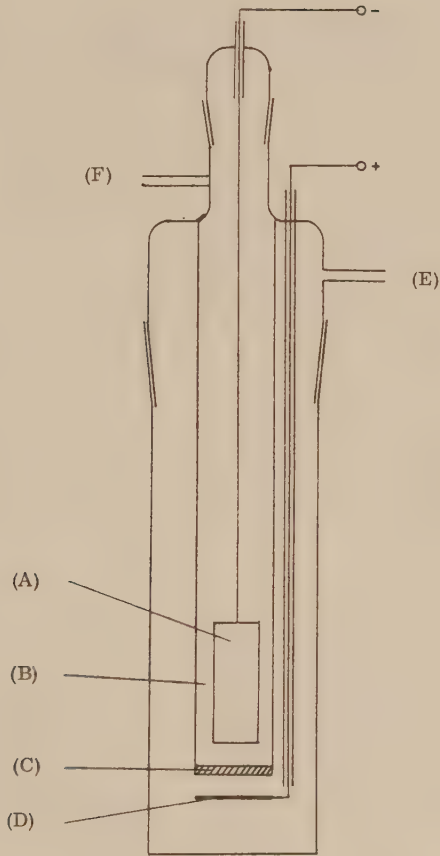
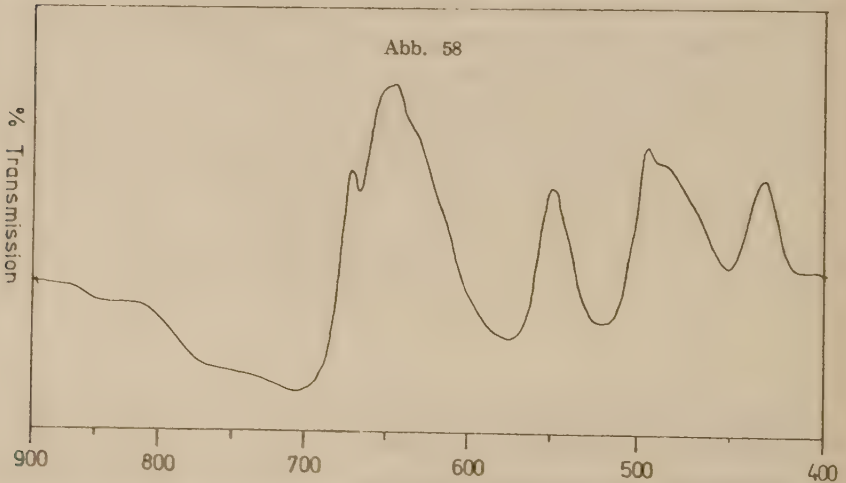
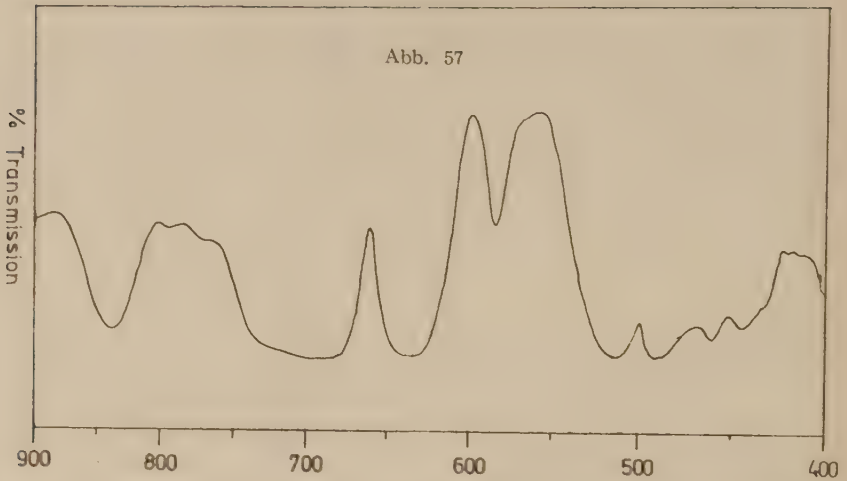


Abb. 56

Der Kathodenraum (B), welcher durch die Fritte (C) von der Anode (D) getrennt ist, dient zur Aufnahme der U/Pu-Mischlösung. Die Elektroden (A) und (D) bestehen aus Platin. Über (E) und (F) können während der Elektrolyse entstehende Gase entweichen; Gleichzeitig dient der Stutzen (F) als Auslauf für die reduzierte U/Pu-Mischlösung.

Die Apparatur wurde zunächst getestet, indem schwach salzsaure Uran- und Plutoniumlösungen separat kathodisch reduziert wurden.



Während Plutonium quantitativ zu Pu(III) reduziert wird (Tab. 6) (Abb. 57) endet die kathodische Reduktion von Uran bei U(IV) (Abb. 58). Unter Inertgas sollte allerdings auch U(III) zugänglich sein (71).

Die gemeinsame Reduktion von Uran und Plutonium (U : Pu = 1 : 1) ergab folgendes Bild:

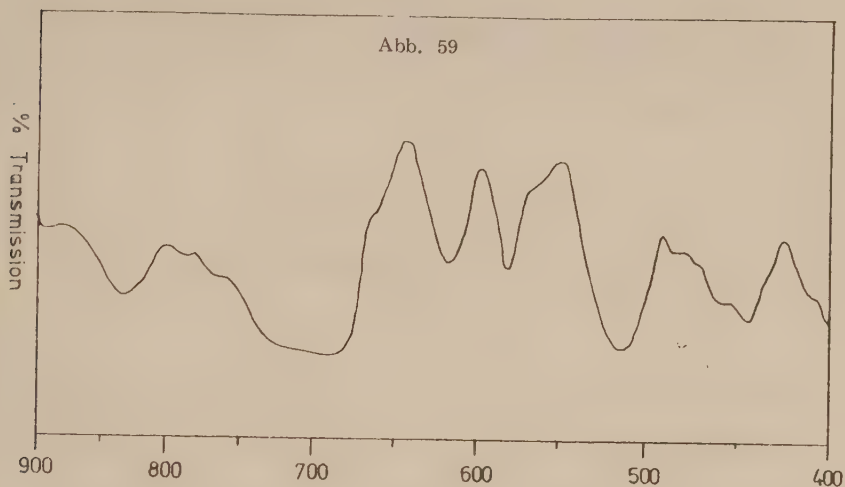
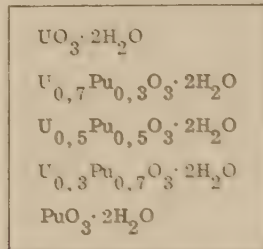


Abb. 59 zeigt, daß nach der Reduktion U(IV) neben Pu(III) vorlag. Die so erhaltenen Lösungen wurden nun über den Stutzen (F) in ein Zentrifugenglas überführt und sofort mit Ammoniak behandelt. Da es sich bei $\text{U}(\text{OH})_4$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3$ von der Natur her um vergleichbare Substanzen handelt, konnte davon ausgegangen werden, daß man es mit homogenen Niederschlägen zu tun hat. Diese wurden wie bereits beschrieben mit H_2O nachgewaschen, und bis zu zehn Stunden bei 90°C ozonisiert. Bei den anfallenden Mischtrioxid-Hydraten handelte es sich um rotbraune bis braune Substanzen.

7.3.2. Präparation von $U_nPu_{1-n}O_3 \cdot xH_2O$ ($x = 1, 9 \dots 2, 0$)

Zusammen mit dem reinen Uran- und Plutoniumtrioxid-Dihydrat wurde im Rahmen dieser Versuchsreihe das System UO_3 - PuO_3 - $2H_2O$ anhand der folgenden fünf Verbindungen untersucht:



Ausgangsmaterial für die Darstellung der oben angeführten Mischtrioxide waren zwei schwach salzsaure Uran- und Plutoniumlösungen mit einem Gehalt von 29,7mg U/ml bzw. 7,04mg Pu/ml. Geeignete Mischungen (Tabelle 32) wurden hergestellt und anschließend wie unter Kapitel 7.3.2. beschrieben elektrolytisch reduziert.

Substanz	U(mg)	Pu(mg)
$U_{0,7}Pu_{0,3}O_3 \cdot 2H_2O$	29,40	12,72
$U_{0,5}Pu_{0,5}O_3 \cdot 2H_2O$	22,27	22,30
$U_{0,3}Pu_{0,7}O_3 \cdot 2H_2O$	14,85	34,65

Tabelle 32

Aus den so erhaltenen Lösungen, welche nur noch U(IV) neben Pu(III) enthielten, wurden die Mischhydroxide durch Einleiten von Ammoniak gefällt. Nach Abzentrifugieren, Abtrennen und Ansäuern der überstehenden Lösungen konnte spektralphotometrisch aufgrund des Fehlens von Absorptionsbanden nachgewiesen werden, daß sich Uran und Plutonium quantitativ in den Niederschlägen befinden. Diese wurden nun bei $90^{\circ}C$ durch Einleiten von Ozon oxidiert. Nach Abzentrifugieren und Lufttrocknung erhielt man bräunliche Substanzen mit einem Wassergehalt zwischen 1,90 und $1,95 H_2O$ (Moisture Analyzer), sodaß die Verbindungen als Mischtrioxid-Dihydrate formuliert werden konnten.

7. 3. 3. Röntgenographische Untersuchungen an $\text{AnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 8, \dots, 2, 0$)

Von den hergestellten Verbindungen wurden Pulveraufnahmen angefertigt und die daraus resultierenden Strichdiagramme miteinander verglichen. Unter den vielen bekannten Urantrioxid-Hydraten bot sich lediglich das $\beta\text{-UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ASTM 18-1436) (62)(67) als Referenz an. Abb. 60 zeigt das Ergebnis:

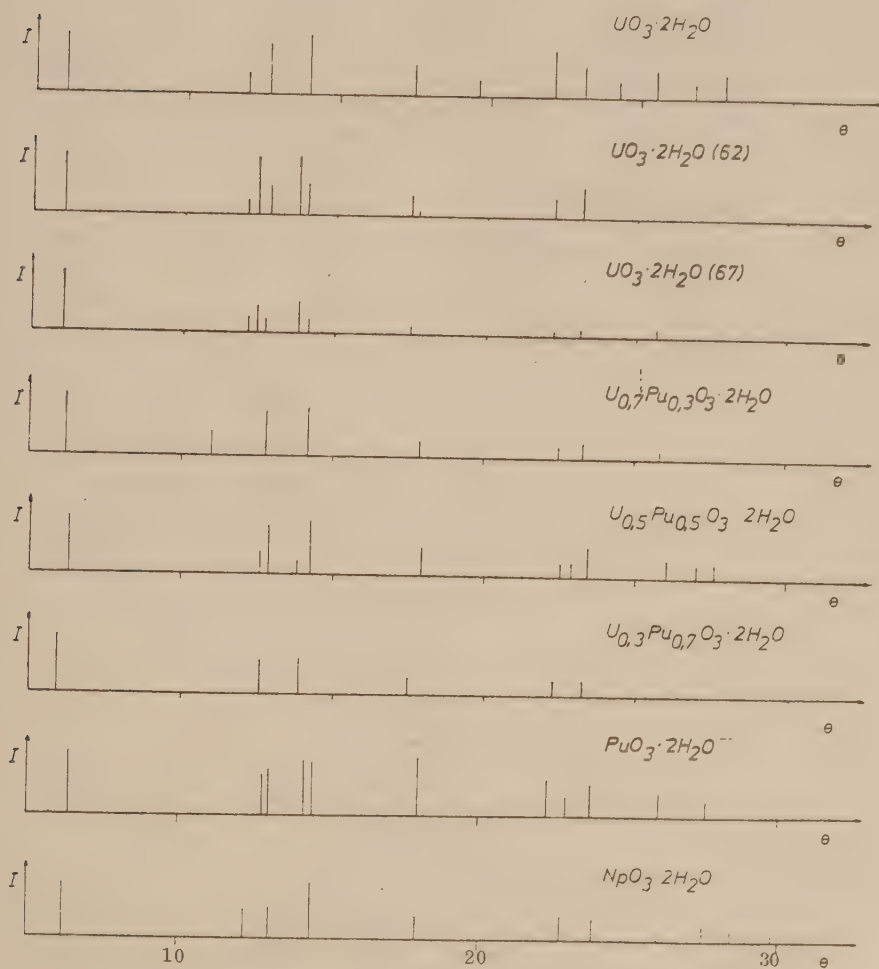


Abb. 60

Tabelle 33: Auswertung der Röntgenaufnahme von $U_{0,7}Pu_{0,3}O_3 \cdot 2H_2O$

$\theta_{obs.}$	I/I_0	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	hkl
6,00	10	7,375	7,363	002
11,00	5	4,040	4,036	123
12,80	8	3,479	3,480	114
14,20	8	3,143	3,151	043
17,90	3	2,508	2,509	442
22,50	3	2,014	2,014	641
23,30	3	1,949	1,949	720
25,85	2	1,768	1,780	208

System: Orthorhombisch

$$a = 14,039 \text{ \AA} \pm 0,041 \text{ \AA}$$

$$b = 16,458 \text{ \AA} \pm 0,048 \text{ \AA}$$

$$c = 14,643 \text{ \AA} \pm 0,043 \text{ \AA}$$

$$V = 3399 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 34 : Auswertung der Röntgenaufnahme von $U_{0,5}Pu_{0,5}O_3 \cdot 2H_2O$

$e_{obs.}$	I/I_o	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	hkl
6,30	10	7,025	7,013	200
12,60	5	3,534	3,537	104
12,85	8	3,466	3,461	114
13,80	2	3,232	3,234	242
14,25	9	3,132	3,131	323
17,90	5	2,508	2,509	530
22,50	3	2,014	2,014	280
22,85	3	1,985	1,985	701
23,40	5	1,941	1,941	282
26,00	4	1,759	1,759	218
27,00	3	1,698	1,698	384
27,60	3	1,664	1,664	148

System : Orthorhombisch

$$a = 14,026 \text{ \AA} \pm 0,011 \text{ \AA}$$

$$b = 16,819 \text{ \AA} \pm 0,014 \text{ \AA}$$

$$c = 14,619 \text{ \AA} \pm 0,012 \text{ \AA}$$

$$V = 3349 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 35: Auswertung der Röntgenaufnahme von $U_{0,8}Pu_{0,7}O_3 \cdot 2H_2O$

$\theta_{obs.}$	$1/l_o$	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	hkl
5,90	10	7,499	7,497	002
12,60	5	3,534	3,534	114
13,90	5	3,209	3,209	420
17,50	3	2,563	2,563	244
22,30	3	2,032	2,032	217
23,25	3	1,953	1,952	280

System: Orthorhombisch

$$a = 13,970 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$b = 16,262 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 14,995 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$V = 3406 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 36: Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$e_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
5,95	5	7,437	7,333	002
6,30	10	7,025	7,004	200
12,70	6	3,507	3,509	142
12,90	7	3,453	3,469	114
14,05	9	3,175	3,172	043
14,35	8	3,110	3,110	340
17,85	8	2,515	2,518	442
22,10	6	2,049	2,048	273
22,75	3	1,993	1,993	217
23,55	5	1,929	1,929	721
25,85	4	1,768	1,773	208

System: Orthorhombisch

$$a = 14,007 \text{ \AA} \pm 0,072 \text{ \AA}$$

$$b = 16,679 \text{ \AA} \pm 0,085 \text{ \AA}$$

$$c = 14,666 \text{ \AA} \pm 0,075 \text{ \AA}$$

$$V = 3426 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 37: Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{NbO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
6,20	10	7,138	7,168	120
12,25	5	3,633	3,626	042
13,05	5	3,414	3,413	410
14,45	10	3,089	3,091	143
17,95	4	2,501	2,513	442
22,75	4	1,993	1,992	700
23,85	4	1,906	1,905	380
26,00	2	1,758	1,760	572
27,50	4	1,669	1,669	067
28,45	3	1,618	1,618	1102
29,80	2	1,551	1,551	547

System: Orthorhombisch

$$a = 13,948 \text{ \AA} \pm 0,023 \text{ \AA}$$

$$b = 16,713 \text{ \AA} \pm 0,027 \text{ \AA}$$

$$c = 14,598 \text{ \AA} \pm 0,023 \text{ \AA}$$

$$V = 3403 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 38: Zusammenfassung der kristallographischen Daten von $\text{AnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	D _x (g/cm ³)
$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,977	16,696	14,672	3423,8	4,99 (67)
$\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,039	16,458	14,643	3399,2	5,04
$\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,026	16,819	14,619	3448,9	4,97
$\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,970	16,262	14,995	3406,5	5,03
$\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,007	16,679	14,666	3426,3	5,01
$\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,948	16,713	14,598	3402,9	5,01

System: Orthorhombisch

Z = 32

Die relativ hohen Gitterkonstanten und die Tatsache, daß 32 Formeleinheiten eine Elementarzelle besetzen, führten nun zu dem Versuch, die Verbindungen durch eine kleinere kristallographische Einheit zu beschreiben. Die Untersuchungen von P. C. Debets und B. O. Loopstra dienten dazu als Grundlage (67). Danach lassen sich alle stärkeren Röntgenlinien in der Aufnahme von $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zurückführen auf eine pseudo-hexagonale Zelle mit den Gitterkonstanten $a = 4,070 \text{ Å}$, $b = 7,336 \text{ Å}$, $\beta = 120,8^\circ$ und $c = 4,174 \text{ Å}$. Phänomenologisch handelt es sich dabei um ein verzerrtes hexagonales Gitter, mathematisch muß es jedoch als monoklines System angesehen werden. Die Ergebnisse der auf diesen Daten beruhenden Indizierungsversuche sind in den Tabellen 39 bis 43 wiedergegeben:

Tabelle 39: Auswertung der Röntgenaufnahme von $U_{0,7}Pu_{0,3}O_3 \cdot 2H_2O$

$\theta_{obs.}$	I/I_o	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	hkl
6,00	10	7,375	7,322	010
11,00	5	4,040	—	—
12,80	8	3,479	3,481	100
14,20	8	3,143	3,144	110
17,90	3	2,508	2,523	120
22,50	3	2,014	2,017	101
23,30	3	1,949	1,944	111
25,85	2	1,768	1,761	121

System: Pseudo-hexagonal

$$a' = 4,025 \text{ \AA} \pm 0,012 \text{ \AA}$$

$$b' = 7,322 \text{ \AA} \pm 0,021 \text{ \AA} \quad \beta = 120,8^\circ$$

$$c' = 4,114 \text{ \AA} \pm 0,012 \text{ \AA}$$

$$V = 104,14 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 40: Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
6,30	10	7,025	7,319	010
12,60	5	3,534	3,578	001
12,85	8	3,466	3,460	100
13,80	2	3,232	3,215	011
14,25	9	3,132	3,128	110
17,90	5	2,508	2,514	120
22,50	3	2,014	2,018	101
22,85	3	1,985	1,994	130
23,40	5	1,941	1,945	111
26,00	4	1,758	1,761	121
27,00	3	1,698	1,683	210

System: Pseudo-hexagonal

$$a' = 4,049 \text{ \AA} \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$b' = 7,319 \text{ \AA} \pm 0,006 \text{ \AA} \quad \beta = 121,3^\circ$$

$$c' = 4,188 \text{ \AA} \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$V = 106,05 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 41: Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
5,90	10	7,499	7,385	010
12,60	5	3,534	3,555	001
13,90	5	3,209	3,203	011
17,50	3	2,564	2,561	021
22,30	3	2,032	2,024	031
23,25	3	1,952	1,935	111

System: Pseudo-hexagonal

$$a' = 4,033 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$b' = 7,385 \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA} \quad \beta = 121,4^\circ$$

$$c' = 4,165 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$V = 105,88 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 42: Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
6,10	10	7,254	7,333	010
12,70	6	3,506	3,540	001
12,90	7	3,453	3,429	100
14,05	9	3,175	3,188	011
14,35	8	3,110	3,106	110
17,85	8	2,515	2,504	120
22,10	6	2,049	2,011	031
22,75	3	1,993	1,991	101
23,55	5	1,929	1,922	111
25,85	4	1,768	1,770	002

System: Pseudo-hexagonal

$$a' = 4,043 \text{ \AA} \pm 0,013 \text{ \AA}$$

$$b' = 7,333 \text{ \AA} \pm 0,024 \text{ \AA} \quad \beta = 122,0^\circ$$

$$c' = 4,174 \text{ \AA} \pm 0,014 \text{ \AA}$$

$$V = 104,94 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 43: Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
6,20	10	7,138	7,299	010
12,25	5	3,633	3,650	020
13,05	5	3,414	3,433	100
14,45	10	3,089	3,106	110
17,95	4	2,501	2,500	120
22,75	4	1,993	2,004	101
23,85	4	1,906	1,932	111
26,00	2	1,758	1,756	121
27,50	4	1,669	1,671	210
28,45	3	1,618	1,611	140
29,80	2	1,551	1,553	220

System: Pseudo-hexagonal

$$a' = 4,026 \text{ \AA} \pm 0,007 \text{ \AA}$$

$$b' = 7,299 \text{ \AA} \pm 0,012 \text{ \AA} \quad \beta = 121,5^\circ$$

$$c' = 4,178 \text{ \AA} \pm 0,008 \text{ \AA}$$

$$V = 104,68 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 44: Die kristallographischen Daten des pseudo-hexagonalen $\text{AnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Gitters auf einen Blick

Substanz	$a'(\text{\AA})$	$b'(\text{\AA})$	$c'(\text{\AA})$	β	$V(\text{\AA}^3)$
$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,070	7,336	4,174	120,8	107,0 (67)
$\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,025	7,322	4,114	120,8	104,1
$\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,049	7,319	4,188	121,3	106,1
$\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,033	7,385	4,165	121,4	105,9
$\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,043	7,333	4,174	122,0	104,9
$\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,026	7,299	4,178	121,5	104,7

Das pseudo-hexagonale Gitter, in welchem eine Formeleinheit von $\text{AnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Platz findet, stellt eine "Sub-zelle" des orthorhombischen Systems dar. Das orthorhombische Gitter kann demnach als Überstruktur angesehen werden (67). Die strukturellen Verhältnisse lassen sich anhand einer idealisierten hexagonalen Subzelle (Abb. 61) erklären:

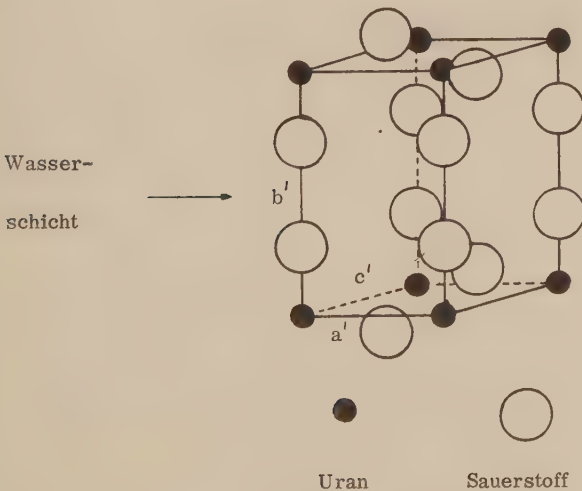


Abb. 61

Jedes An-Atom ist von acht Sauerstoff-Atomen umgeben, die sich an den Ecken eines verzerrten Würfels befinden. Man unterscheidet zwei verschiedene O-Atome:

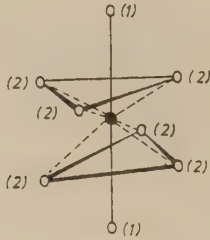


Abb. 62

Entlang der b' -Achse findet man die Uranyl-Gruppierung mit einer U-O(1)-Bindungslänge von etwa $2,0 \text{ \AA}$, während die achsialen Sauerstoff-Atome in einer Entfernung zwischen $2,4$ und $2,5 \text{ \AA}$ vom Zentralatom anzutreffen sind. Über diese O-Atome sind die Würfel miteinander verknüpft, sodaß Schichten entstehen, welche man auch im $\alpha\text{-UO}_3$ antrifft (67)(76).

Zwischen der pseudo-hexagonalen "Sub-zelle" und der orthorhombischen Überstruktur besteht folgender mathematischer Zusammenhang:

$$a = 4 a' \sin \beta$$

$$b = 2 b'$$

$$c = 4 c'$$

Dabei sind a' , b' , c' und β die Gitterkonstanten der "Sub-zelle".

7. 3. 4. Infrarot-Spektren von $\text{AnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in $\text{AnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden die Substanzen $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht. Die einzelnen Verbindungen wurden dazu zwischen zwei NaCl-Plättchen mit wenig Nujol verrieben. Auf diese Weise konnte der Bereich von 4000 bis 600 cm^{-1} erfaßt werden. Die so erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 63 bis 65 wiedergegeben:

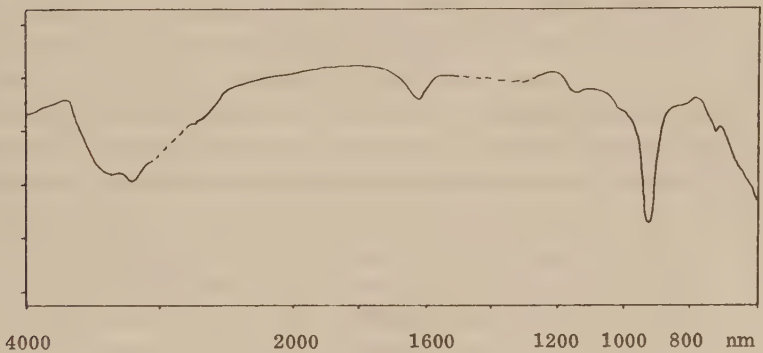


Abb. 63: $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

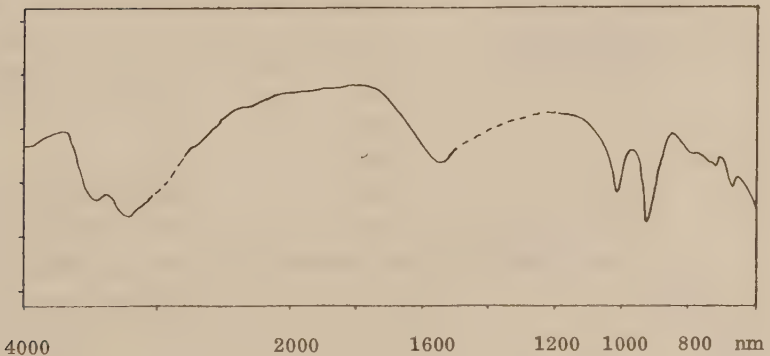


Abb. 64: $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

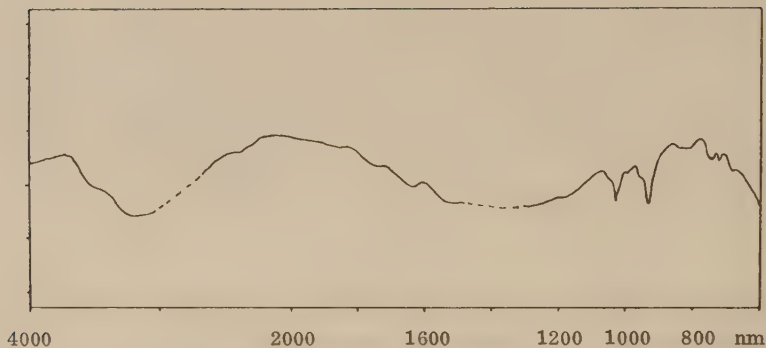


Abb. 64: $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die gestrichelten Linien in den Spektren stellen die Bereiche dar, welche durch Nujol-Banden verdeckt sind. Im einzelnen ergaben sich folgende Verhältnisse:

Substanz	(cm^{-1})	Zuordnung
$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3480	ν O - H
	3250	ν O - H
	1630	δ H_2O
	1010	δ U - O - H
	912	ν U - O(1)
	720	δ U - O - H
$\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3480	ν O - H
	3240	ν O - H
	1630	δ H_2O
	1560	δ H_2O
	1015	δ Np - O - H
	922	ν Np - O(1)

Fortsetzung Tab. 45

Substanz	(cm^{-1})	Zuordnung
$\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3500-	ν O - H
	3200	
	1570	δ H_2O
	1025	δ Pu - O - H
	930	ν Pu - O(1)

Die Zuordnung der einzelnen Banden wurde mit Hilfe von (62), (63), (66), (69) und (70) getroffen. Entscheidend für die Interpretation der Spektren ist das Auftreten von Banden im Bereich von $1550\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$, 1020 cm^{-1} und $910\text{--}930\text{ cm}^{-1}$. Letztere ist der asymmetrischen Streckschwingung des AnO_2^{2+} -Ions zuzuordnen, welches in Richtung der b-Achse der pseudo-hexagonalen "Sub-zelle" (Abb. 59 und 60) angeordnet ist. Da die Bindungsverhältnisse im UO_2^{2+} -, NpO_2^{2+} - und PuO_2^{2+} -Ion miteinander vergleichbar sind (vgl. auch b-Achse der pseudo-hexagonalen Zelle, Tab. 44), und die reduzierte Masse sich im System AnO_2^{2+} praktisch nicht ändert, ist es verständlich, daß sich die Schwingungsfrequenzen nur minimal unterscheiden.

Die Bande bei 1020 cm^{-1} ist einer An - O - H - Deformationsschwingung zuzuordnen, während die Absorption im Bereich von $1560\text{ bis }1640\text{ cm}^{-1}$ schließlich auf freies Wasser schließen läßt. Die Banden der An - O(2) - Schwingungen, welche bei $200\text{ bis }500\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten sind (66), konnten wegen der verwendeten NaCl-Plättchen nicht erfaßt werden.

Aus dem oben gesagten ergibt sich, daß man es mit verschiedenartig gebundenem Wasser zu tun hat, weshalb die untersuchten Trioxid-Hydrate besser als

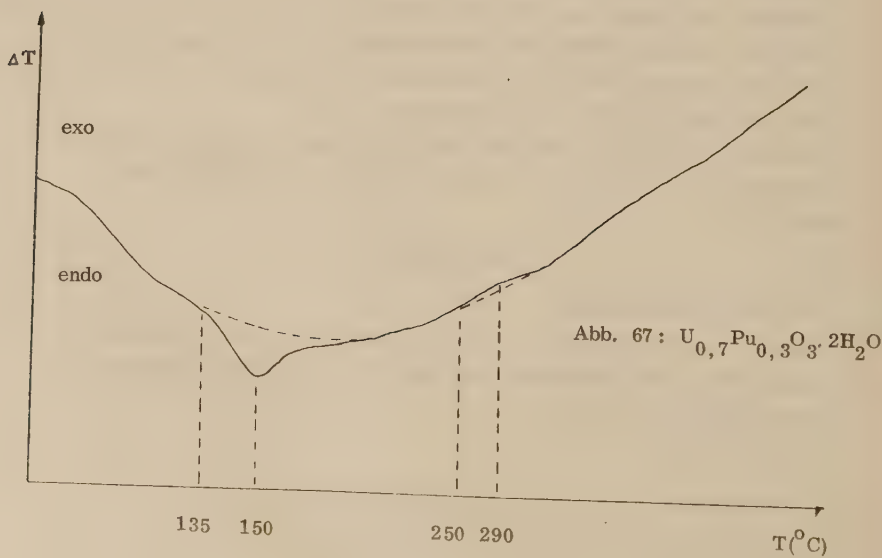
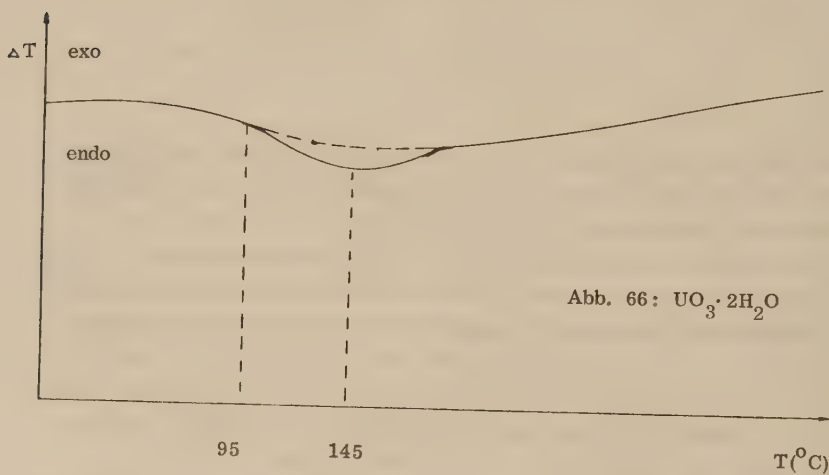


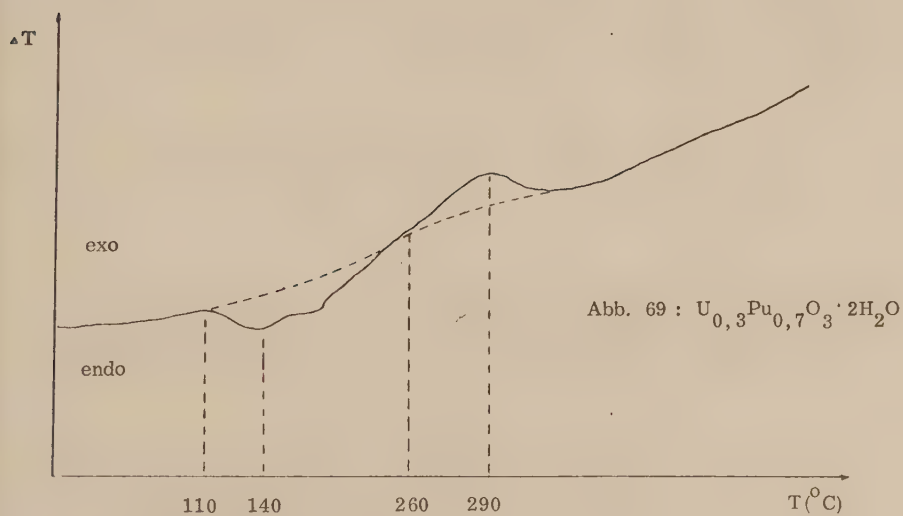
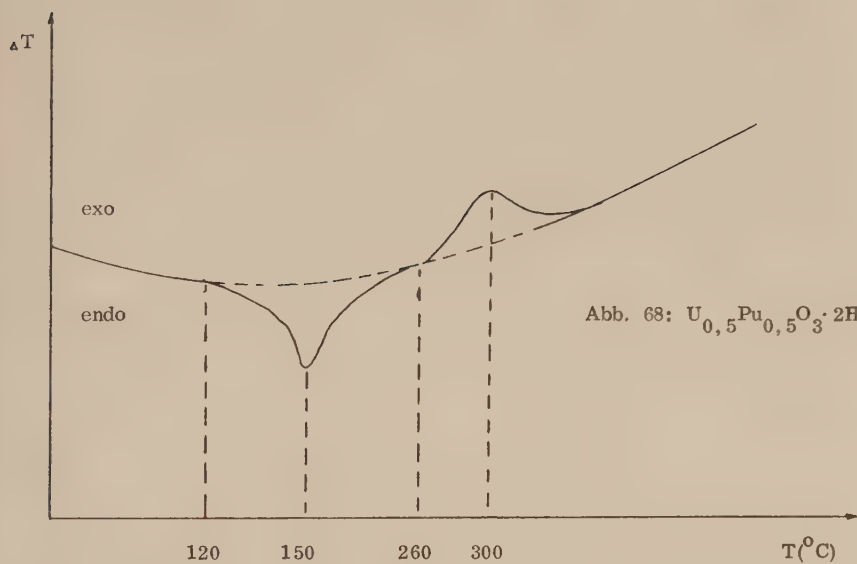
formuliert werden sollten.

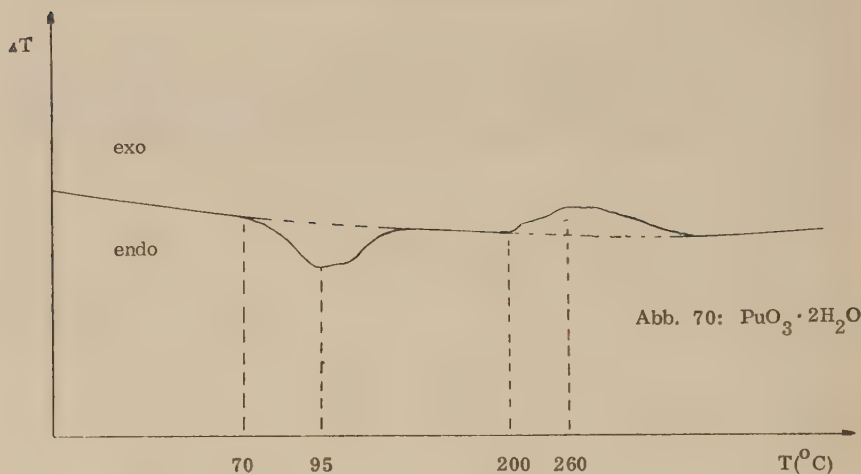
Strukturell gesehen kann man pseudo-hexagonale $[\text{AnO}_2(\text{OH})_2]_n$ -Schichten erwarten, welche von Wassermolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden (66).

7. 3. 5. Das thermische Verhalten von $U_nPu_{1-n}O_3 \cdot xH_2O$

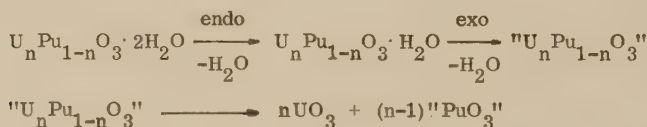
Das thermische Verhalten der Verbindungen im System $UO_3-PuO_3-2H_2O$ wurde mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse untersucht. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^{\circ}C/min$ ergaben sich folgende Diagramme:







Qualitativ betrachtet besteht eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den DTA-Diagrammen der U/Pu-Trioxid-Dihydrate und denen der komplexen U/Pu-Carbonate. Der thermische Abbau von $\text{U}_n\text{Pu}_{1-n}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgt in zwei Teilschritten, wobei der erste endothermer und der zweite exothermer Natur ist (Ausnahme: $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ein deutlicher und ein sehr schwach ausgeprägter "endothermer" Peak). Zum Verständnis des energetischen Ablaufs ist es auch hier sinnvoll, zwischen Uran und Plutonium zu separieren:



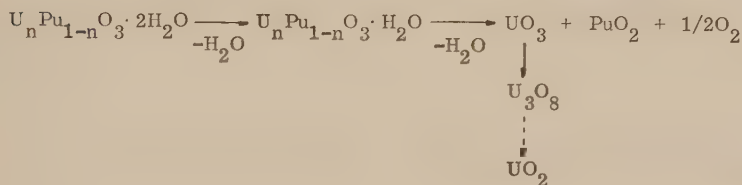
" PuO_3 " aber ist eine thermisch instabile Substanz, die unter Abspaltung von Sauerstoff sofort PuO_2 bildet. Theoretische Überlegungen, die auch durch Meßwerte erhärtet werden konnten, haben nun aber gezeigt, daß für die Reaktion



ΔH° einen Wert von $-44,6 \text{ kJ/Mol}$ haben sollte (vgl Kapitel 8.1.). Während UO_3 erst bei höheren Temperaturen (ca. $500 - 600^\circ\text{C}$) endotherm zu U_3O_8 und schließlich zu UO_2 abbaut, verläuft also der thermische Zerfall der " PuO_3 "-Komponente exotherm. Die Summe dieser Effekte bedingt aber den

qualitativen Verlauf und das Aussehen der DTA-Diagramme.

Eine indirekte Bestätigung dieses Sachverhalts findet man auch in den Abbau-
produkten, welche exemplarisch im Falle der thermischen Zersetzung von
 $U_{0,5}Pu_{0,5}O_3 \cdot 2H_2O$ untersucht wurden. Bei $300^\circ C$ Endtemperatur konnten in
der Pulveraufnahme nur diffuse, von PuO_2 herrührende Linien gefunden werden.
Bei $600^\circ C$ fand man die Summe der Linien von PuO_2 und U_3O_8 , bei $800^\circ C$
und Argon-Atmosphäre schließlich Linien, die auf ein Mischdioxid hindeuteten.
Man beobachtet also ähnliche Phänomene wie beim thermischen Abbau von
 $(NH_4)_4U_xPu_{1-x}O_2(CO_3)_3$. Verallgemeinert kann man also formulieren:



7.4. Trioxide des Typs $\text{AnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 8 \dots 1, 0$)

7.4.1. Präparation

Die in Abschnitt 7. 3. 5. erörterten DTA-Diagramme zeigen, daß der thermische Abbau von $\text{AnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in mindestens zwei Schritten erfolgt. Aus der genaueren Formulierung $\text{AnO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kann gefolgert werden, daß der erste Schritt mit Sicherheit in der Abspaltung des Kristallwassers besteht. Deshalb wurden sämtliche bereits hergestellte "Dihydrate" für 30min auf 125°C erhitzt, der Temperatur also, bei der man den ersten DTA-Peak beobachten kann. Dabei sollte folgende Reaktion ablaufen:



Von den eingewogenen Proben wurde der Gewichtsverlust bestimmt und mit dem theoretischen Wert verglichen. Dabei ergab sich im einzelnen:

Substanz	Gewichtsverlust	
	berechnet (%)	gefunden (%)
$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,62	5,65
$\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,61	5,57
$\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,61	5,58
$\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,61	5,55
$\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,60	5,56

Tabelle 46

Von $\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stand für diese Untersuchung keine Substanz mehr zur Verfügung. Von diesen Präparaten wurde nun mit Hilfe des Moisture Analyzers der Wassergehalt bestimmt. Zusammen mit den gefundenen Gewichtsverlusten (Tabelle 46) konnten die Substanzen nun als



identifiziert werden. Von ihnen wurden im folgenden Pulveraufnahmen angefertigt.

7.4.2. Röntgenographische Untersuchungen an $U_nPu_{1-n}O_3 \cdot 0,9H_2O$

Die Auswertung der Pulveraufnahmen dieser Substanzklasse erwies sich aufgrund der relativ diffusen Linien und der starken Untergrundschröpfung als recht schwierig. Die Abbildungen 76 und 77 zeigen die erhaltenen Strichdiagramme:

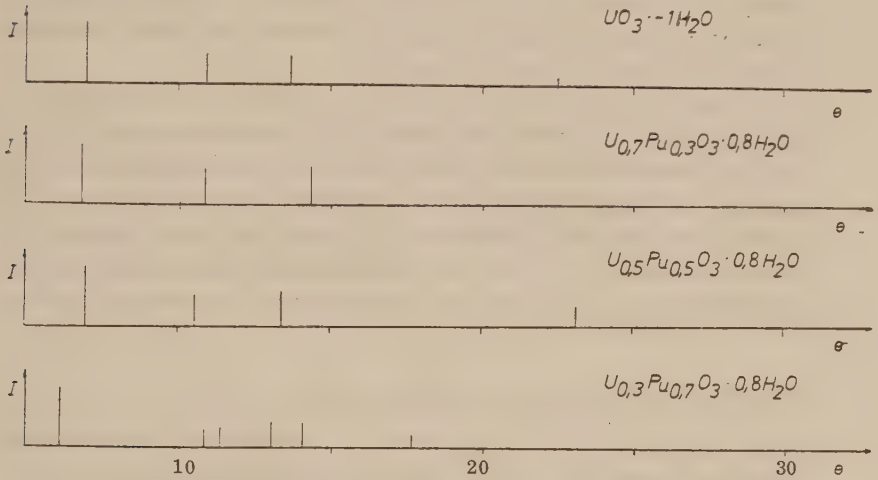


Abb. 71

Die reine Plutoniumverbindung zeigt dagegen ein ganz anderes Linienmuster:

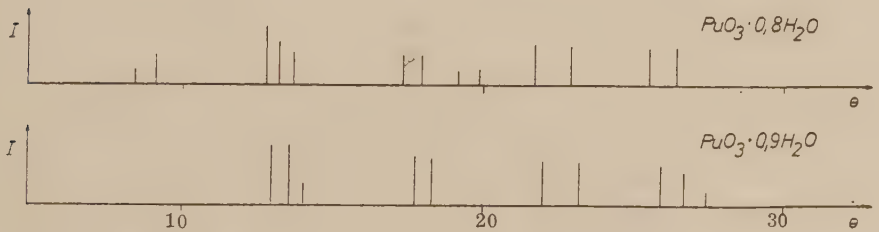


Abb. 72

Sowohl $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als auch die Mischoxid-Monohydrate zeigen in ihren Strichdiagrammen keine Ähnlichkeit mit bekannten Urantrioxid/Wasser-Phasen (62)(64)(65)(67)(68) (ASTM-Kartei) und auch nicht mit den Ausgangssubstanzen. Beim thermischen Abbau von $\text{AnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ muß mit einer völligen Umstrukturierung gerechnet werden (vgl. auch 7.5). Dies würde auch die relativ hohe Grundschwärzung der Röntgenfilme erklären, da der Großteil der Abbauprodukte in amorpher Form vorliegen dürfte. Längeres "Tempern" von $\text{AnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ führt nun aber nicht zu einem höheren Maß an Kristallinität des Präparats, sondern vielmehr zur weiteren, wenn auch langsamen Abspaltung von Wasser, und damit letztendlich zu rein oxidischen Endprodukten.

Während nun die Strichdiagramme von $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und von den Mischoxid-Monohydraten untereinander gewisse Ähnlichkeit zeigen, beobachtet man bei $\text{PuO}_3 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$ ein völlig anderes Linienmuster. Dieses zeigt jedoch Übereinstimmung mit dem Diagramm von $\text{PuO}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ (43). K.W. Bagnall und J. B. Laidler geben für diese Verbindung keine Gitterdaten an, es scheint sich um ein komplexeres System zu handeln. Aufgrund fehlender Vergleichsmöglichkeiten konnten deshalb im System $\text{U}_n\text{Pu}_{1-n}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ keine kristallographischen Daten gewonnen werden.

7.4.3. Thermisches Verhalten von $\text{PuO}_3 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$

In Hinblick auf wasserfreies PuO_3 wurde Plutoniumtrioxid-Monohydrat genauer untersucht. Abb. 73 zeigt das DTA-Diagramm dieser Verbindung, welches bei einer Aufheizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgenommen wurde:

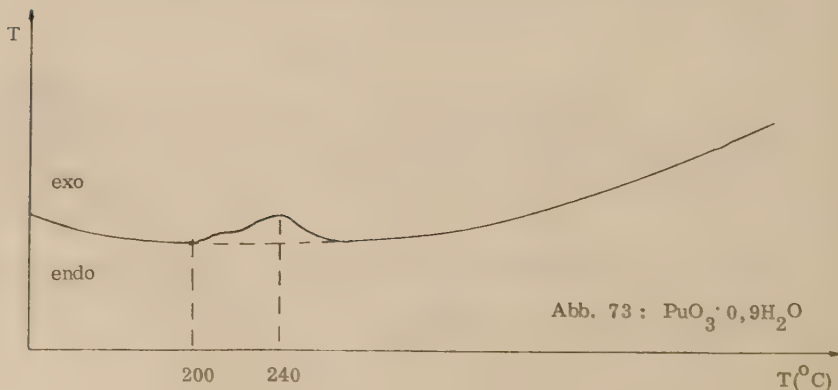
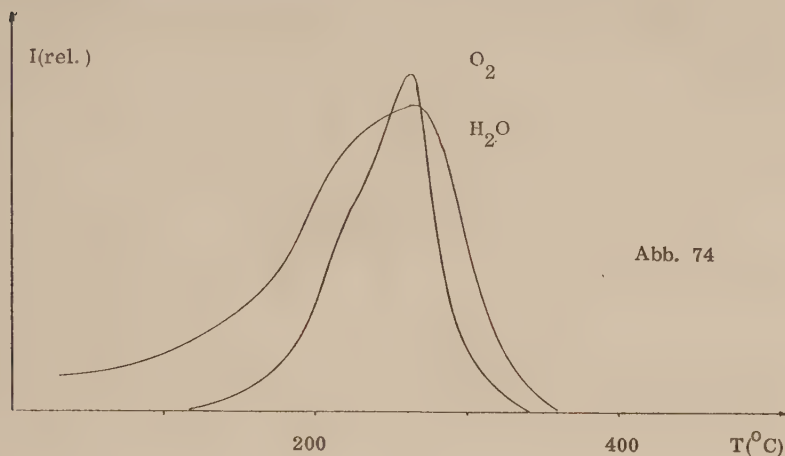


Abb. 73 : $\text{PuO}_3 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$

Man erkennt deutlich einen Peak, welcher auf eine exotherme Reaktion schließen läßt. $\text{PuO}_3 \cdot 0,9 \text{H}_2\text{O}$ ist also gegenüber dem entstehenden PuO_2 ein metastabiles System. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung des thermischen Abbaus ergab sich folgendes Bild:



Es erfolgt gleichzeitige Abspaltung von Wasser und Sauerstoff, sodaß die Darstellung von wasserfreiem PuO_3 auf diesem Weg wohl nicht möglich sein wird. (Über thermodynamische Aspekte vgl. 8.1.)

7. 5. Modellvorstellung zum thermischen Abbau von $\text{AnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Ausschlaggebend dazu war ein Versuch, welcher eigentlich auf die Darstellung von wasserfreiem NpO_3 ausgerichtet war. Dabei sollt $\text{NpO}_3 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ bei ca. 80°C im Ozon-Strom vorsichtig dehydratisiert werden. Abb. 75 zeigt die Versuchsanordnung:

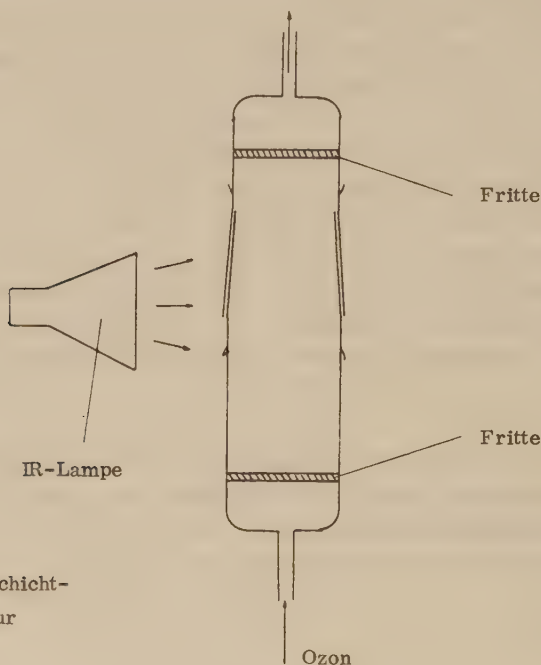


Abb. 75: Wirbelschicht-
apparatur

Die Ausgangssubstanz wurde durch den Ozon-Strom zwischen den Fritten hin- und hergewirbelt und nach 30min auf ihren Wassergehalt hin untersucht. Dabei ergab sich, vermutlich aufgrund der zu niedrigen Temperatur, nur ein sehr geringer Wasserverlust. Die Substanz, von der im Anschluß eine Pulveraufnahme angefertigt wurde, konnte als $\text{NpO}_3 \cdot 1,76\text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden. Aus dem Strichdiagramm ließen sich nun aber interessante Schlüsse ziehen:

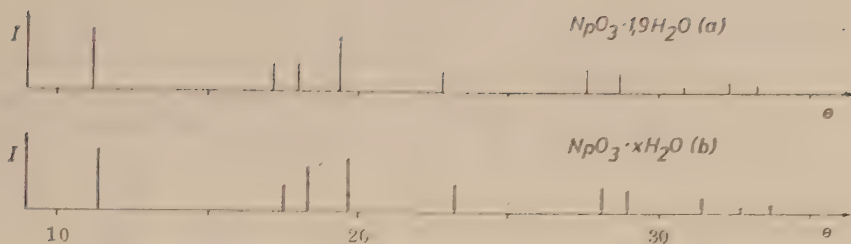


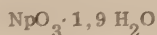
Abb. 76

(a) = Ausgangssubstanz

(b), = Produkt, x 1,76

Man erkennt deutlich, daß die Glanzwinkel von (b) zu höheren Werten hin verschoben sind.

$NpO_3 \cdot 1,9 H_2O$ ließ sich durch ein pseudo-hexagonales Gitter interpretieren (7. 3. 3.). Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Strichdiagramme konnte man für $NpO_3 \cdot 1,76 H_2O$ denselben Gittertyp erwarten. Die Berechnungen ergaben folgende Werte:

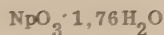


$a' = 4,026 \text{ \AA}$

$b' = 7,299 \text{ \AA}$

$c' = 4,178 \text{ \AA}$

$\beta = 121,5$



$a' = 4,020 \text{ \AA}$

$b' = 7,050 \text{ \AA}$

$c' = 4,135 \text{ \AA}$

$\beta = 122,5$

Aus diesen Daten geht hervor, daß die pseudo-hexagonale Zelle beim Übergang von $NpO_3 \cdot 1,9 H_2O$ zu $NpO_3 \cdot 1,76 H_2O$ einen Schrumpfungsprozess durchmacht, der sich entlang der b' -Achse am stärksten (-3,4%) ausdrückt.

Nach P. C. Debets und B. O. Loopstra läßt sich nun $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$ als Schichtstruktur, vergleichbar mit der im $\alpha-UO_3$, interpretieren. Aufgrund der sehr ähnlichen kristallographischen Daten und den erhaltenen IR-Spektren sollte dies auch für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen des Typs $AnO_3 \cdot 2H_2O$ bzw. $AnO_2(OH)_2 \cdot H_2O$ gelten.

Der direkte Vergleich zu $\alpha-UO_3$ läßt interessante Aussagen zu:

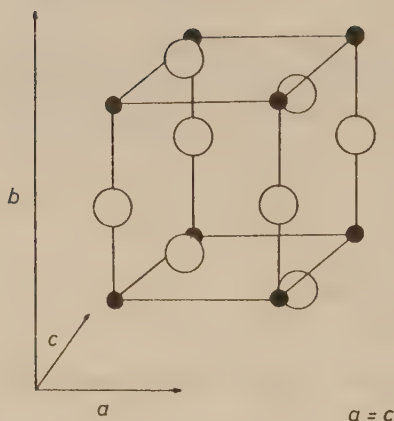


Abb. 77

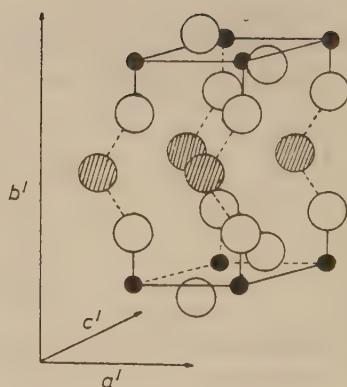


Abb. 78

Abb. 77 zeigt die ideale, hexagonale Elementarzelle des α - UO_3 nach Zachariasen (76), während Abb. 78 die Struktur von $\text{AnO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wiedergibt. Die schraffierten Kreise stellen dabei Wasser-Molekel dar. Wichtige Aspekte ergeben sich aus dem Vergleich der Gitterkonstanten:

α - UO_3
hexagonal

$$a = 3,85 \text{ \AA}$$

$$b = 4,16 \text{ \AA}$$

$$c = 3,85 \text{ \AA}$$

$$\beta = 120^\circ$$

$\text{AnO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (An = Pu)
pseudo-hexagonal

$$a' = 4,043 \text{ \AA}$$

$$b' = 7,333 \text{ \AA}$$

$$c' = 4,174 \text{ \AA}$$

$$\beta = 121,5^\circ$$

In der b - bzw. b' -Richtung findet man in beiden Fällen die AnO_2^{2+} -Gruppierung, während die achsial angeordneten Sauerstoffatome im α - UO_3 (Abb. 77) durch OH-Gruppen im $\text{AnO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 78) ersetzt werden. Dadurch wäre zu erklären, daß die Gitterkonstanten a' und c' sowie der Winkel β größere Werte als im hexagonalen α - UO_3 annehmen. Die wesentlich drastischere Änderung entlang der b -Achse ließe sich erklären, indem man zwischen zwei durch a und c gebildete Ebenen eine Schicht Wassermolekel einführt. Da eine Wassermolekül

in etwa $3\text{\AA}$ beansprucht, ergäbe sich eine Aufweitung der b -Achse des $\alpha\text{-UO}_3$ von $4,16\text{\AA}$ auf $7,16\text{\AA}$. Dieser Wert liegt aber in der Größenordnung der für $\text{AnO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ermittelten Gitterkonstante b' (Mittelwert $7,33\text{\AA}$). Wenn man nun den kristallographischen Standpunkt verläßt, und sich die Verhältnisse aus molekularer Sicht betrachtet, dann ergeben sich für den thermischen Abbau von $\text{AnO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wesentliche Aspekte:

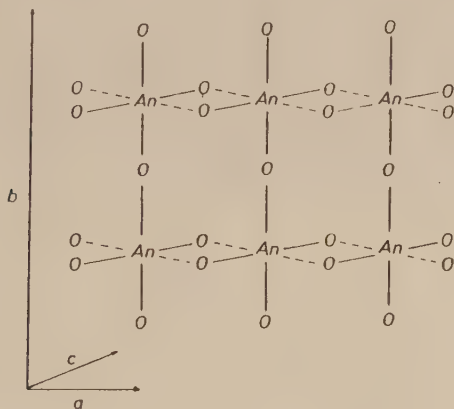


Abb. 79:

$\alpha\text{-UO}_3$

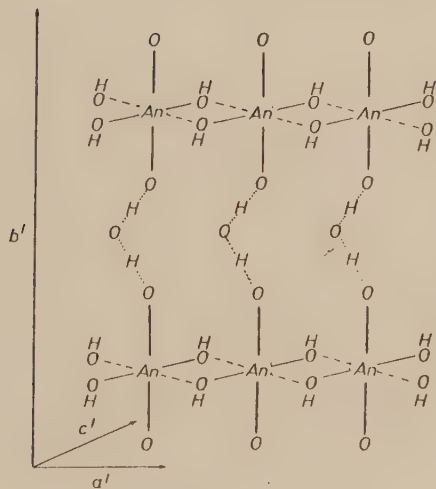


Abb. 80:

$\text{AnO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Aus Abb. 80 wird ersichtlich, daß die Actinyl-Gruppierungen über Wassermoleküle bzw. Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind. Gleichzeitig geht aus dieser Darstellung hervor, daß man beim thermischen Abbau von $\text{AnO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nicht beliebig viel H_2O aus der Zwischenschicht entfernen kann, ohne daß dies einen Einfluß auf die Gesamtstruktur hat. Genau dies wurde aber beobachtet: Bei der vorsichtigen Dehydratation von $\text{NpO}_3 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$ konnte eine Dilatation der b^1 -Achse beobachtet werden. Entfernt man aber beim thermischen Abbau größere Mengen von Wasser aus der Zwischenschicht, so stellt man völlig andere Strichdiagramme bzw. Strukturen fest, so wie es z. B. bei den Verbindungen des Typs $\text{AnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($= \text{AnO}_2(\text{OH})_2$) (Abschnitt 7.4.) der Fall war. Dies ist auch verständlich, da die übereinanderstehenden Actinyl-Gruppierungen in Abb. 80 nur durch die Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert werden können.

8. Versuche zur Darstellung von wasserfreiem NpO_3 und PuO_3

8.1. Thermodynamische Betrachtungen

Entscheidend für die Existenz bzw. Stabilität von wasserfreiem NpO_3 und PuO_3 sind die energetischen Verhältnisse im System Neptunium - Sauerstoff und Plutonium - Sauerstoff. Sie sind selbstverständlich auch von Bedeutung bei der Beurteilung möglicher Verfahren zur Darstellung der Trioxide.

G.W. Malinin zeigt einen Weg, durch den thermodynamische Daten über NpO_3 und PuO_3 erhältlich sind (75). Da diese Theorie auch im Zusammenhang mit dem thermischen Abbau von U/Pu-Mischcarbonaten (Abschnitt 4. 2. und 4. 5.) und von U/Pu-Mischtrioxid-Hydraten (Abschnitt 7. 3.5.) eine große Rolle spielt, sollte sie hier kurz erörtert werden:

Betrachtet man die Reaktion



d. h. die Darstellung von MO_3 aus gasförmigen Ionen, so kann die Änderung der freien Energie wie folgt dargestellt werden:

$$\Delta G(1) = \Delta G(\text{MO}_3) - \Delta G(\text{M}^{(\text{VI})}_{(\text{g})}) - 3\Delta G(\text{O}^{2-}_{(\text{g})}) \quad (2)$$

Dabei ist $\Delta G(\text{MO}_3)$ die Änderung der freien Energie beim Entstehen von MO_3 aus den Elementen bei Standardbedingungen. Gleichung 2 kann nun in zwei Terme zerlegt werden:

$$\Delta G(1) = \Delta G(1)_{\text{el}} + \Delta G(1)_{\text{nichtel}} \quad (3) \quad (\text{nichtel} = \text{nichtelektronischer Anteil})$$

Die Änderung von $\Delta G(1)_{\text{nichtel}}$ ist zurückzuführen auf geometrische Größen von $\text{M}^{(\text{VI})}$. Sie ist sehr gering, da sich, wie spektroskopische und kristallographische Untersuchungen zeigen, die Bindungslängen in der Reihe UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} nur äußerst wenig unterscheiden. $\Delta G(1)_{\text{nichtel}}$ ist also vergleichbar mit den Daten bei Uran. Dagegen sollte die Änderung von $\Delta G(1)_{\text{el}}$, dem Term also, der auf elektronische Zustände zurückzuführen ist, eine große Rolle spielen. Da $\text{Np}^{(\text{VI})}$ und $\text{Pu}^{(\text{VI})}$ die Konfiguration $5f^1$ bzw. $5f^2$ (37) aufweisen, kann durch das Kristallfeld eine Spaltung der f-Niveaus und eine Änderung der Hybridisierung eintreten. Der Term $\Delta G(1)_{\text{el}}$ läßt sich nun ausdrücken durch die energetischen Verhältnisse im Actinyl-Ion:

$$\Delta G(1)_{el} = \Delta G(MO_2^{2+}) - \Delta G(M_{(g)}^{(VI)}) - 2\Delta G(O_{(g)}^{2-}) - \Delta G(UO_2^{2+}) + \Delta G(U_{(g)}^{(VI)}) + 2\Delta G(O_{(g)}^{2-}) \quad (4)$$

Der nichtelektrische Anteil kann dagegen als Konstante dargestellt werden:

$$\Delta G(1)_{nichtel.} = \Delta G(UO_3) - \Delta G(U_{(g)}^{(VI)}) - 3\Delta G(O_{(g)}^{2-}) \quad (5)$$

Durch Vereinigung von Gleichung 4 und 5 in Gleichung 2 erhält man dann den Ausdruck:

$$\Delta G(MO_3) = \Delta G(UO_3) + \Delta G(MO_2^{2+}) - \Delta G(UO_2^{2+}) \quad (6)$$

Die energetischen Verhältnisse werden also zurückgeführt auf das Actinyl-Ion. Wegen der gleichen Größe des AnO_2^{2+} -Ions, und damit auch der gleichen Ladungsdichte, sollte sich die Differenz zwischen $\Delta G(MO_2^{2+})$ und $\Delta G(UO_2^{2+})$ auch bei den hydratisierten Ionen wiederfinden, sodaß:

$$\Delta G(MO_3) = \Delta G(UO_3) + \Delta G(MO_2^{2+}) - \Delta G(UO_2^{2+}) \quad (7)$$

Bei Standardbedingungen und unter Verwendung von $\Delta G(\gamma-UO_3)$ ergibt sich dann folgendes Bild:

M	$\Delta G(MO_3)$	$\Delta G(MO_2)$	$\Delta G(MO_2^{2+})$
	kJ/Mol	kJ/Mol	kJ/Mol
U	-1150,8	-1073,4 (83)	-988,5
Np	-976,4	-977,2	-814,0
Pu	-929,1	-995,2	-766,7

Tabelle 47

Eventuell müssen für $\Delta G(NpO_2)$ und $\Delta G(PuO_2)$ noch negativere Zahlenwerte für die obige Betrachtung herangezogen werden, da nach (84) folgende Gleichungen gelten:

$$NpO_2: \Delta G = -1063,3 + 0,1694 \cdot T \quad (\text{kJ/Mol})$$

$$PuO_2: \Delta G = -1060,8 + 0,2196 \cdot T - 0,0144 \cdot T \cdot \lg T \quad (\text{kJ/Mol})$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen ergeben sich für $T = 298 \text{ K}$ die Zahlenwerte $\Delta G(\text{NpO}_2) = 1012 \text{ kJ/Mol}$ und $\Delta G(\text{PuO}_2) = 1006,0 \text{ kJ/Mol}$. Dies bedeutet aber eine noch günstigere energetische Stabilisierung von MO_2 gegenüber MO_3 . Im System Americium - Sauerstoff sehen die Verhältnisse noch ungünstiger aus: für $\Delta G(\text{AmO}_3)$ erhält man einen Wert von $-817,3 \text{ kJ/Mol}$, für $\Delta G(\text{AmO}_2)$ dagegen findet man in der Literatur einen Wert von $-966,3 \text{ kJ/Mol}$ (85).

Da nun aber bei DTA-Messungen die in den Diagrammen auftretenden Peakflächen ein Maß für die Enthalpie (ΔH) sind, wurde unter Verwendung der Gleichung

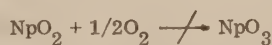
$$\Delta H^\circ(\text{MO}_3) = \Delta H^\circ(\text{UO}_3) + \Delta H^\circ(\text{MO}_{2(\text{aq})}^{2+}) - \Delta H^\circ(\text{UO}_{2(\text{aq})}^{2+})$$

eine entsprechende Rechnung durchgeführt. Dabei ergab sich folgender Zusammenhang:

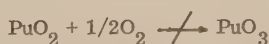
M	$\Delta H^\circ(\text{MO}_3)$ kJ/Mol	$\Delta H^\circ(\text{MO}_2)$ kJ/Mol	$\Delta H^\circ(\text{MO}_{2(\text{aq})}^{2+})$ kJ/Mol
U	-1237,9	-1127,8 (86)	-1047,9
Np	-1062,6	-1074,3	-972,6
Pu	-1011,5	-1056,1	-821,5
Am	-882,2	-1006,0	-690,5

Tabelle 48

Während also im Falle von Uran das Trioxid deutlich stabiler ist als das Dioxid, dreht sich dieser Sachverhalt bei Np, Pu und Am um. Besonders eklatant ist der energetische Unterschied zwischen AmO_2 und AmO_3 . Berücksichtigt man nun die allgemeine Tatsache, daß mit steigendem O/M-Verhältnis die thermische Stabilität des Oxids abnimmt, dann ist ersichtlich, daß die Reaktionen

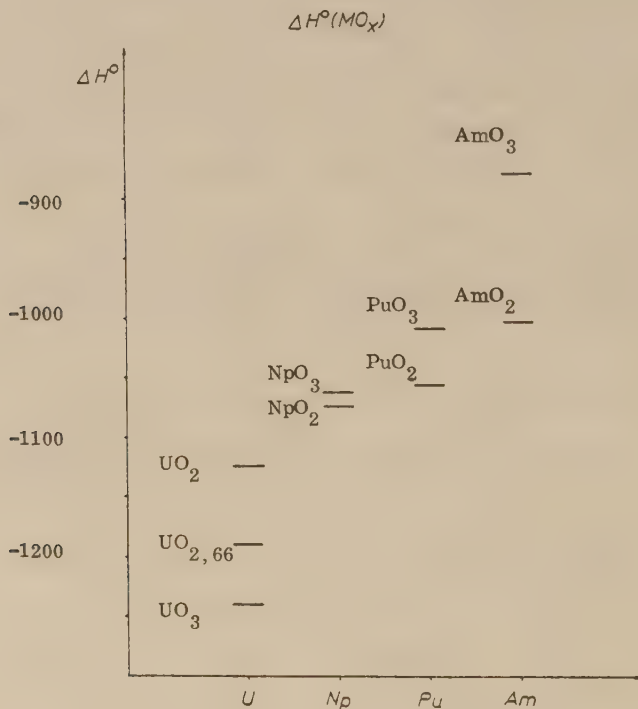


bzw.



welche bei hohen Drücken und Temperaturen durchgeführt werden müßten, wenig erfolgversprechend sind. Deshalb wurde bei allen Versuchen mit Verbindungen gearbeitet, die bereits Np(VI) oder Pu(VI) in Form der Actinyl-Gruppierung enthielten.

Abb.81 zeigt auf einen Blick die Lage der Standard-Bildungsenthalpien von MO_x zueinander:



Betrachtet man nun die Reaktion



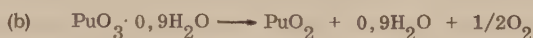
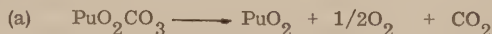
so erhält man für Neptunium und Plutonium aus der Gleichung

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{MO}_2) - \Delta H^\circ(\text{MO}_3)$$

folgende Werte für die Reaktionsenthalpie ΔH° :

Np:	-11,7 kJ/Mol
Pu:	-44,6 kJ/Mol

Bei vielen der bislang untersuchten thermischen Abbaureaktionen wiesen die DTA-Diagramme nun aber Peaks auf, welche auf exotherme Umwandlungen hindeuteten. Dies war der Fall bei komplexen U/Pu-Mischcarbonaten mit mindestens 50% Plutoniumgehalt, bei U/Pu-Mischtrioxid-Dihydraten, bei $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$, bei PuO_2CO_3 und schließlich bei $\text{PuO}_3 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$. Der thermische Abbau der beiden letztgenannten Substanzen kann wie folgt formuliert werden:



Die Standardbildungsenthalpien der Produkte sind bekannt, und können aus Tabellen entnommen werden (85). Reaktion (a) beginnt merklich bei 220°C, Reaktion (b) bei etwa 200°C. Die Integration der DTA-Peakflächen ergab $\Delta H_{\text{dec.}}^{518}(a) = -43,8 \text{ kJ/Mol}$ und $\Delta H_{\text{dec.}}^{498}(b) = -73,4 \text{ kJ/Mol}$. Für die Berechnung von $\Delta H^{\circ}_{\text{dec.}}$ gilt:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^T - \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Wie bei den komplexen U/Pu-Mischcarbonaten (4. 2. 5.) konnte nun auch hier eine Vereinfachung gemacht werden:

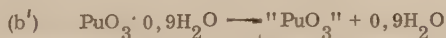
$$\Delta H^{\circ} \approx \Delta H^T,$$

sofern im Bereich zwischen 298K und T keine Phasenumwandlungen auftreten. Dies gilt im Falle von (a), dagegen muß bei (b) die Kondensationswärme des Wassers berücksichtigt werden. Mit $\Delta H(\text{H}_2\text{O})_{\text{cond.}} = -40,89 \text{ kJ/Mol}$ erhält man:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{dec.}}(a) = -43,8 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{dec.}}(b) = -36,6 \text{ kJ/Mol}$$

Sowohl der Ausgangsverbindung in (a) als auch in (b) liegt nun aber " PuO_3 " zugrunde, d. h. man kann die Reaktionsgleichungen auch dementsprechend formulieren:

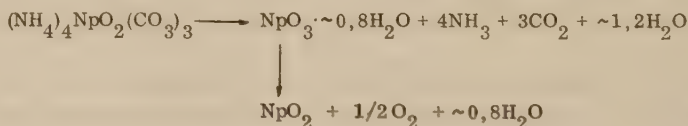


Für Elemente gilt definitionsgemäß $\Delta H_f^0 = 0$. Die Standardbildungsenthalpie von CO_2 und H_2O ist aber in Gleichung (a) und (a') bzw. (b) und (b') eine Konstante, sodaß sich die Reaktionsenthalpie $\Delta H^0(a)$ und $\Delta H^0(b)$ wie folgt ausdrücken läßt (Hess'scher Kreisprozess):

$$\Delta H^0(a) = \Delta H^0(b) = \Delta H_f^0(\text{PuO}_2) - \Delta H_f^0(\text{PuO}_3)$$

Aufgrund theoretischer Überlegungen ergab sich für die Differenz $\Delta H_f^0(\text{PuO}_2) - \Delta H_f^0(\text{PuO}_3)$ ein Wert von $-44,6 \text{ kJ/Mol}$, wenn man die Berechnung auf die Standardbildungsenthalpie von $\gamma\text{-UO}_3$ bezieht. Die Reaktionsenthalpien $\Delta H_{\text{dec}}^0(a) = -43,8 \text{ kJ/Mol}$ und $\Delta H_{\text{dec}}^0(b) = -36,6 \text{ kJ/Mol}$ stehen in gutem Einklang mit dem theoretischen Wert und können also auf ein intermediär gebildetes PuO_3 zurückgeführt werden.

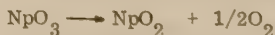
Ebenfalls von großem Interesse war der thermische Abbau von $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ (Abschnitt 4.3.3.) Das DTA-Diagramm zeigt zwei Peaks: bei ca. 120°C wird synchron NH_3 , CO_2 und H_2O abgespalten, und erst viel später, nämlich bei ca. 270°C Sauerstoff. Es lag also der Verdacht nahe, daß als Zwischenprodukt " NpO_3 " vorliegt. Das Massenspektrum und eine Untersuchung mit Hilfe des Moisture Analyzers zeigte jedoch, daß es sich um eine hydratisierte Form handelt: $\text{NpO}_3 \cdot \sim 0,7-0,85\text{H}_2\text{O}$.



Für den zweiten Teilschritt der Reaktion erhielt man: $\Delta H_{\text{dec}}^{568} = -42,3 \text{ kJ/Mol}$.
Geht man wieder von der Vereinfachung aus, daß

$$\Delta H_{\text{dec}}^0 = \Delta H_{\text{dec}}^{568} - \Delta H(\text{H}_2\text{O})_{\text{cond.}},$$

so erhält man für ΔH_{dec}^0 einen Wert von $-9,6 \text{ kJ/Mol}$. Für die Reaktion



ergab die Theorie: $\Delta H^0 = -11,7 \text{ kJ/Mol}$. Auch läßt sich also die energetische Bilanz auf intermediär gebildetes Trioxid zurückführen.

Die theoretischen Aussagen über die Standardbildungsenthalpien von NpO_3 und PuO_3 konnten also durch diese Messungen indirekt bestätigt werden.

8.2. Experimentelles

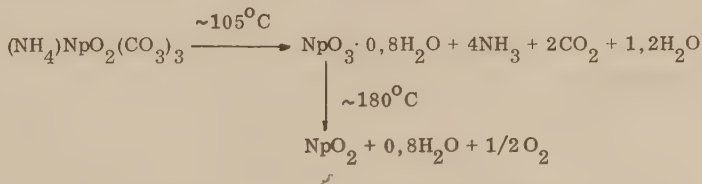
8.2.1. "NpO₃"

Ein Ansatz von ca. 12 mg (NH₄)₄NpO₂(CO₃)₃ wurde vorsichtig auf 105°C aufgeheizt und diese Temperatur 20 min beibehalten. Dies war erforderlich, da bei ca 150°C und längeren Haltezeiten bereits merklich die Abspaltung von Sauerstoff auftritt, und letztendlich schon der Weg zu NpO₂ beschritten wird. Die Auswertung der Pulveraufnahme ergab folgendes Strichdiagramm:



Abb. 82

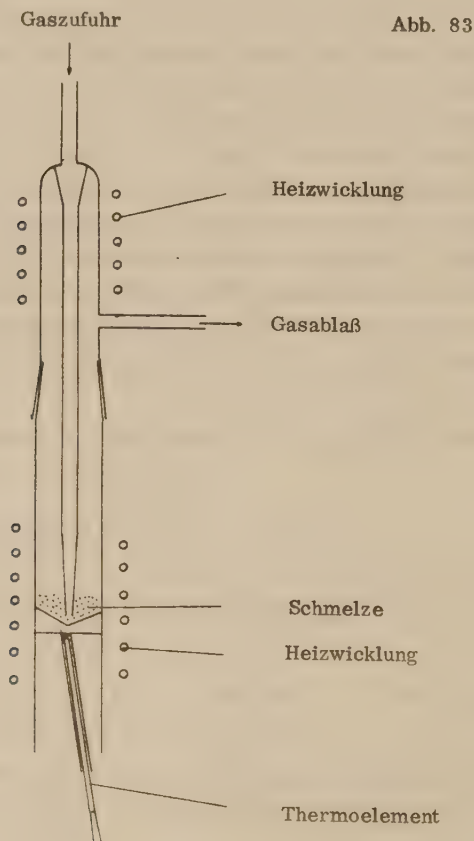
Eine Zuordnung zu bekannten Uran- oder Neptuniumoxiden war allerdings nicht möglich. Im Absorptionsspektrum konnte kein Np(V) nachgewiesen werden. Dagegen zeigte eine Wassergehaltsbestimmung mit Hilfe des Moisture Analyzers, daß die Substanz 4,8% H₂O enthält. Dies würde aber bedeuten, daß als Zwischenstufe ein NpO₃-Hydrat auftritt, womit der thermische Abbau des komplexen Carbonats in folgender Weise beschrieben werden kann:



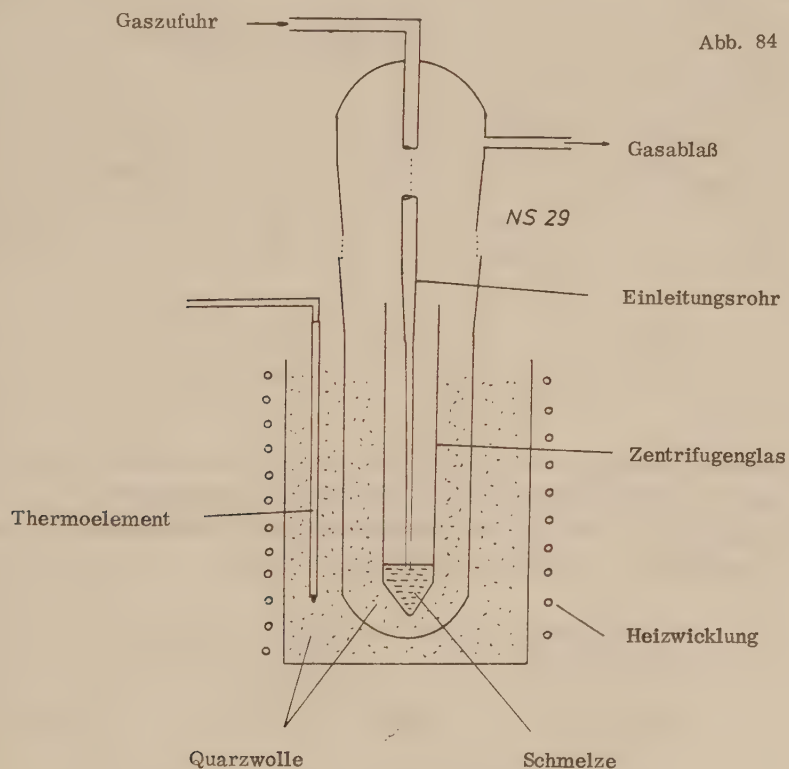
Somit dürfte es schwierig sein, auf diesem Weg ein genau definiertes NpO₃ zu fassen (72).

8.2.2. " PuO_3 "

Aus den besprochenen energetischen Gründen heraus war bei den Versuchen zur Darstellung von wasserfreiem PuO_3 mit noch größeren Schwierigkeiten als bei NpO_3 zu rechnen. Als Ausgangssubstanzen dienen PuO_2CO_3 bzw. $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$, welche in Gegenwart von äußerst reaktivem Sauerstoff thermisch "abgebaut" wurden. Dies geschah in einer oxidierend wirkenden, eutektischen Schmelze aus LiNO_3 - KNO_3 (Smp. ca 140°C), in welche im Falle von PuO_2CO_3 gleichzeitig Ozon eingeleitet wurde (87). Beim Versuch mit $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ wurde die Schmelze zusätzlich mit KBrO_3 versetzt (89). Folgende Versuchsanordnung wurde verwendet:

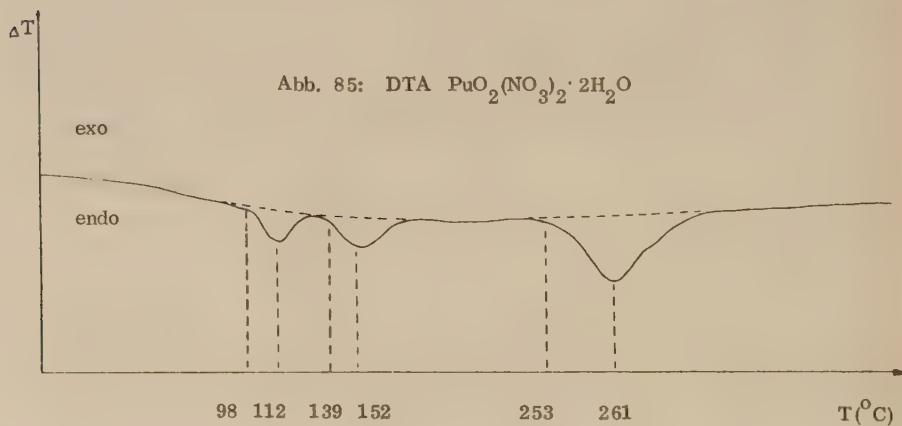


Die mit PuO_2CO_3 versetzte Schmelze (ca. 180°C) verfärbte sich bereits nach wenigen Minuten schwarz, was auf die Bildung von PuO_2 (Farbe: oliv-grün bis schwarz) hinwies. In der Pulveraufnahme waren dann auch deutlich die Linien des kubischen PuO_2 zu finden, was eine weitere Untersuchung erübrigte. Da bei diesem Versuch das Herauslösen der Schmelze aus dem Glastubus recht schwierig war, wurde für die folgenden Experimente eine andere Versuchsanordnung gewählt:

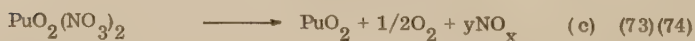
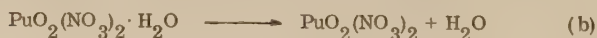
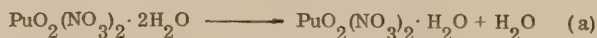


Das Reaktionsgut befand sich bei dieser Anordnung in einem Zentrifugenglas. Parallel zum Experiment wurde der Aluminium-Zentrifugeneinsatz unter der IR-Lampe erwärmt, sodaß in der $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-KBrO}_3$ -Schmelze anfallende Festkörper durch Zentrifugieren abgetrennt werden konnten.

Zur Darstellung von wasserfreiem Plutonylnitrat wurde eine stark salpetersaure, Pu(VI) enthaltende Lösung unter der IR-Lampe bei gleichzeitigem Einleiten von Preßluft, eingengt. Die aubergine-farbenen Kristalle konnten nach Trocknung über NaOH als $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Moisture Analyzer) identifiziert werden. Ein von dieser Substanz aufgenommenes DTA-Diagramm zeigt Abb. 85:



Die ersten beiden Peaks verdeutlichen die zweistufige Abspaltung des Kristallwassers, der dritte Peak wird vom thermischen Abbau des wasserfreien Plutonylnitrats verursacht. Durch Integration der Peakflächen konnten nebenbei die dazugehörigen Reaktionsenthalpien bestimmt werden:



$$\Delta H^{410}_{(\text{a})} = 10,50 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H^{450}_{(\text{b})} = 15,58 \text{ kJ/Mol}$$

$$\Delta H^{560}_{(\text{c})} = 56,42 \text{ kJ/Mol}$$

Durch Erhitzen von Plutonylnitrat-Dihydrat auf ca. 150°C konnte also auf einfache Weise die wasserfreie Verbindung hergestellt werden. Etwa 40mg dieser Substanz wurden nun bei 210°C in der LiNO_3 - KNO_3 -Schmelze gelöst. Nach Zugabe von zwei Spatelspitzen KBrO_3 konnte man beobachten, wie sich aus der hellgelben Schmelze ein rotbrauner Festkörper ausschied. Dieser wurde nach Abzentrifugieren in die Inertgas-Glovebox überführt und dort aus dem Gefäß herauspräpariert. Die röntgenographische Auswertung ergab dann folgendes Bild:

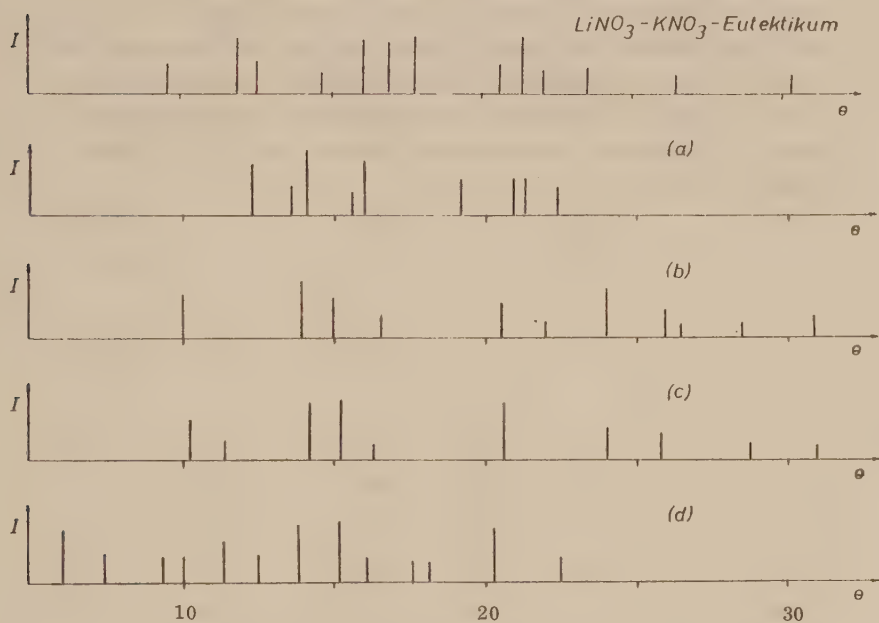


Abb. 86

(a) = Parallelversuch $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{KNO}_3/\text{LiNO}_3/\text{KBrO}_3$

(b) und (c) = $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{KNO}_3/\text{LiNO}_3/\text{KBrO}_3$

(c) = (b) in Wasser aufgeschlämmt und anschließend getrocknet

Strichdiagramm (a) zeigt das Ergebnis eines parallel durchgeführten Versuchs mit einer $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-KBrO}_3\text{-UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Schmelze, während (b) das Ergebnis des Versuchs mit $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ widerspiegelt. Keines der beiden Diagramme konnte mit den kristallographischen Daten bekannter Urantrioxid-Phasen (76)(77)(78)(79)(80)(81)(82) in Einklang gebracht werden. Auch der Vergleich mit Uranaten Neptunaten und Plutonaten ergab keine Übereinstimmung (83)(90)(91)(92).

Ein Teil der Pu-haltigen Schmelze wurde daraufhin naß-chemisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß die rotbraune Substanz in verdünnter Salpetersäure leicht löslich ist, während sie in Wasser als brauner Niederschlag zurückblieb.

Ein Absorptionsspektrum bewies anhand des Peaks bei 830 nm, daß Plutonium seine Oxidationsstufe nicht geändert hat, und nach wie vor in Form von Pu(VI) vorlag. Das oben beschriebene Lösungsverhalten der rotbraunen Substanz ist aber immerhin ein Indiz dafür, daß (VI)-wertiges Plutonium in oxidischer Natur vorlag. Ob es sich dabei nun um ein Plutonat oder um PuO_3 handelt konnte nicht geklärt werden.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit kristallographisch charakterisierten Substanzen werden im folgenden anhand einer Übersicht wiedergegeben:

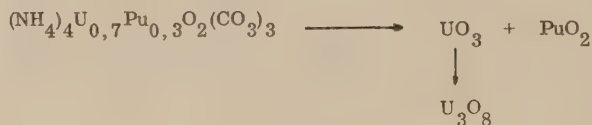
Substanz	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	Bem.
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}(\text{CO}_3)_3$	10,628	9,295	12,744	96,03	(1)
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}(\text{CO}_3)_3$	10,620	9,329	12,852	96,51	(2)
$(\text{NH}_4)_4\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}(\text{CO}_3)_3$	10,732	9,403	12,736	96,39	(3)
$(\text{NH}_4)_4\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3$	10,477	9,279	12,882	97,05	(4)
$(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$	10,665	9,356	12,742	96,37	(5)
$\text{NH}_4\text{NpO}_2\text{CO}_3$	5,106		10,407		(6)
$\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$	5,086		10,336		(7)
$\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{AsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	7,110		8,930		(8)
$\text{U}_{0,7}\text{Pu}_{0,3}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,039	16,458	14,643		(9)
$\text{U}_{0,5}\text{Pu}_{0,5}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,026	16,819	14,619		(10)
$\text{U}_{0,3}\text{Pu}_{0,7}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,970	16,262	14,995		(11)
$\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,007	16,679	14,666		(12)
$\text{NpO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,948	16,713	14,598		(13)

Systeme:

- (1) - (5) $\sqrt{2}$ Monoklin
- (6) - (7) Hexagonal
- (8) Tetragonal
- (9) - (13) Orthorhombisch

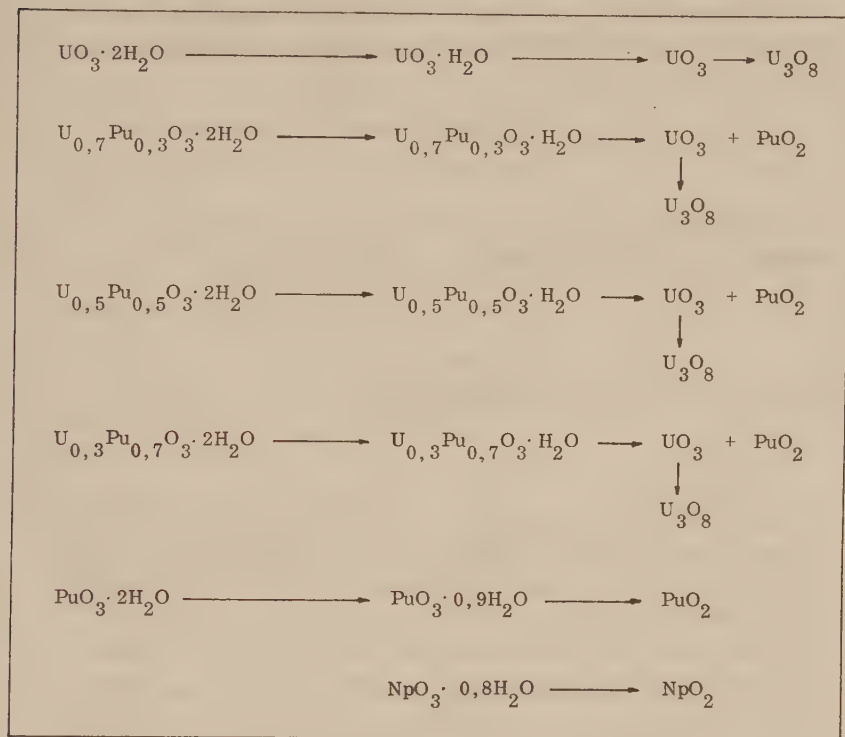
Die Trioxid- Dihydrate konnten auch auf der Basis einer monoklinen bzw. pseudo-hexagonalen Unterzelle (sehr geringe Abweichung vom hexagonalen Gitter) indiziert werden!

Das thermische Verhalten der komplexen Carbonate (VI)-wertiger Actiniden wurde mit Hilfe von DTA, Massenspektrometrie, Thermogravimetrie und anhand von Pulveraufnahmen untersucht:



In dieser Zusammenfassung wurden der Übersichtlichkeit halber nur die zurückbleibenden Festkörper erwähnt. Der thermische Abbau erfolgt jeweils unter Abspaltung der entsprechenden Gase (CO_2 , H_2O , NH_3 und O_2).

Das thermische Verhalten von komplexen Carbonaten und Actinidentrioxid-Dihydrate zeigt auffällige Parallelen:

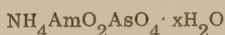
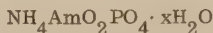


Nur im Falle der reinen Uranverbindungen konnte im Verlauf des thermischen Abbaus ein wasserfreies Trioxid isoliert werden. Bei Mischverbindungen wurde dagegen immer $\text{PuO}_2 + \text{UO}_3$ bzw. $\text{PuO}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$ erhalten. Das Fehlen der Trioxide $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_3$, PuO_3 und NpO_3 konnte aufgrund thermodynamischer Berechnungen erklärt werden:

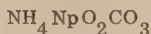


$\Delta H^0(1) = -11,7 \text{ kJ/Mol}$; $\Delta H^0(2) = -44,6 \text{ kJ/Mol}$. Kalorische Daten, welche mit Hilfe der DTA gewonnen wurden, bestätigten diese Berechnungen.

Die Versuche zur Darstellung von $(\text{NH}_4)_4\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3$ waren ohne Erfolg, man erhielt bei allen Experimenten Am(V) -Carbonate. Messungen haben gezeigt, daß die Stabilität von AmO_2^{2+} zwischen pH 4 und pH 7 drastisch abnimmt, und zur Bildung von AmO_2^+ führt. Deshalb konnten nur Phosphate und Arsenate von Am(VI) isoliert werden, da diese bereits bei pH 3 ausfallen:



Im Anschluß daran wurde auch ein Carbonat von Np(V) hergestellt, sodaß sich zusammen mit den Am(V) -Verbindungen folgendes Bild ergibt:



Aufbauend auf diesen Ergebnissen wäre es nun von Interesse, weitere Untersuchungen über die Stabilität von Np(VI) -, Pu(VI) - und Am(VI) -Verbindungen durchzuführen, vor allen Dingen im Hinblick auf die wasserfreien Trioxide. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche in LiNO_3 - KNO_3 -Schmelzen könnten erfolgversprechend sein. Allerdings müßten dazu erst umfangreiche apparative Maßnahmen für die Untersuchung aktiver Substanzen in Schmelzen getroffen werden. Alternativ dazu könnten Verfahren bei tiefen Temperaturen erwogen werden, z. B. die Entwässerung von $\text{PuO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei -60 bis -80°C . Dabei ist allerdings auch ein Zeitfaktor zu berücksichtigen: Plutonium bildet durch seine starke α -Strahlung in der Umgebung (und insbesondere in Anwesenheit von Wasser) Spezies, welche reduzierend wirken (Radikale etc.). Dadurch ist aber die Lebensdauer von Pu(VI) von vorneherein begrenzt. Die anfangs erwähnten Untersuchungen über die Stabilität von Pu(VI) -Festkörpern in Bezug auf die Oxidationsstufe wären deswegen von großer Bedeutung. Das gleiche gilt natürlich auch für Np(VI) - und Am(VI) -Verbindungen.

10) Literatur

- 1) F. Plöger, V. Vietzke
Gewinnung von Kernbrennstoffen
Chemie-Ing.-Technik 37 (1965) Nr. 7 692
- 2) D. H. Neal, G. D. Lehmkuhl
The Selection of a Process for the Conversion of Plutoniumnitrate
to Plutoniumoxide for LWR Fuels
CONF-780304
- 3) M. H. LLoyd, R. G. Haire
The Chemistry of Plutonium in Sol-Gel Processes
Radiochimica Acta 25, (1978) 139
- 4) F. Thümmeler, R. Theisen
Phasenbeziehungen, Herstellung und Eigenschaften von unterstöchiometrischen
Kernbrennstoffen (UO_{2-x} und $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2-x}$)
KFK - 543
- 5) G. J. Appleton, H. J. Danster
Recommended Practice for the Safe Handling of Plutonium in
Laboratories and Plants
AHSB (RP) R6
- 6) F. Weigel
Präparative und röntgenographische Untersuchung an stark radioaktiven
Stoffen
Habilitationsschrift, München 1965
- 7) M Braun GmbH
Handschuhboxen und Gasreinigungssysteme
- 8) Du Pont Instruments
902 and 902 H Moisture Evolution Analyzer
- 9) ITT
Thyristoren, Grundlagen und Anwendungen
- 10) B. D. Cullity
Elements of X-Ray-Diffraction
Addison-Wesley Publishing Company Inc. , 1967

- 11) K. Sagel
Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse
Springer-Verlag 1958
- 12) International Tables for X-Ray Crystallography
The Kynoch Press 1959
- 13) D. Schultze
Differentialthermoanalyse
Verlag Chemie 1969
- 14) W. Smykatz-Kloss
Differential Thermal Analysis
Applications and Results in Mineralogy
Springer-Verlag 1974
- 15) R. C. Mackenzie
Differential Thermal Analysis, Volume 1 and 2
Academic Press 1972
- 16) J. Jindra, S. Skramovsky
Herstellung und Wärmeverhalten binärer Uranylcarbonate
Collection Czechoslov. Chem. Communication
Vol. 31 (1966) 2639
- 17) J. J. Chernyaev
Complex Compounds of Uranium (Chapter 2)
Oldbourne Press London
- 18) L. A. McClaine, E. P. Bullwinkel, J. C. Huggins
The Carbonate Chemistry of Uranium: Theory and Applications
Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic
Energy, August 1955
Volume 8, P/525
- 19) J. J. Chernyaev, V. A. Golovnya, G. V. Ellert, R. N. Shcholokov, V. P. Markov
The Structure of Complex Uranyl Compounds
Proceedings of the 2nd International Conference on the Peaceful Uses of Atomic
Energy, Geneva 1958
Session C-10 P/2138

- 20) H. G. Bachmann, K. Seibold
X-Ray Powder Diffraction and Some Thermodynamic Data for
 $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$
J. inorg. nucl. Chem. Vol. 37 (1975) 735
- 21) R. Graziani
Crystal Structure of Tetra-ammonium Uranyl Tricarbonate
J. Chem. Soc. 19, (1972) 2059
- 22) L. Hålldahl
Thermal Analysis of the Decomposition of Ammonium Uranyl Carbonate
(AUC) in Different Atmospheres
Thermochimica Acta 29 (1979) 253
- 23) P. D. Miller, H. A. Pray, H. P. Munger
The Preparation of Uranyl Carbonate and Measurement of its Solubility
AECD 2740 (1949)
- 24) L. G. Stonhill
The Thermal Decomposition of the Uranyl and Sodium Uranyl Carbonates
Anal. Chim. Acta (1960) 423
- 25) M. M. Bachelet et al
Décomposition thermique du carbonate d'uranyle et des uranylcarbonates de sodium
Bulletin Soc. Chimique (1956) 441
- 26) M. Jensen
Investigations on Methods of Producing Ammonium-Uranyl Carbonates
and its Applicability for Producing of Uranium-Dioxide Powder and Pellets
Risø report 153 (1967)
- 27) C. L. Christ, J. R. Clark, H. T. Evans
Crystal Structure of Rutherfordine UO_2CO_3
Science, Vol. 121 (1955) 472
- 28) L. E. Drabkina
Preparation of Some Carbonate Compounds of Hexavalent Plutonium and the
Study of their Properties
Russ. J. Inorg. Chem. 3 (5): 63 (1958)
- 29) O. J. Wick
Plutonium Handbook, Volume 1, Chapter 12.5
Plutonium Carbonates and Oxalates
Gordon and Breach, Science Publishers, 1967

- 30) J. M. Cleveland
The Chemistry of Plutonium
Gordon and Breach, Science Publishers, 1970
- 31) Herbert Sorantin
Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels
Kernchemie in Einzeldarstellungen, Volume 5
Verlag Chemie 1975
- 32) M. Taube
Plutonium - A General Survey
Kernchemie in Einzeldarstellungen, Volume 4
Verlag Chemie 1974
- 33) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Transurane, Chemie in Lösung
Band 20, Teil D 1
Verlag Chemie
- 34) Mitteilung der Firma ALKEM, Hanau
- 35) F. L. Culler, R. H. Rainey
Chemistry of Pu(IV) Polymer
CF 59 - 12 - 95 (1959)
- 36) D. A. Costanzo, R. E. Biggers
A Study of the Polymerisation, Depolymerisation and Precipitation of
tetravalent Plutonium as a Function of Temperature and Acidity by
Spectrophotometric Methods
ORNL TM 585 (1962)
- 37) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Transurane, Element
Band 8, Teil A2
Verlag Chemie
- 38) J. D. Navratil, H. L. Brqmllet
Preparation and Characterisation of Plutonyl(VI) Carbonate
J. inorg. nucl. Chem, Vol. 35 (1973) 157
- 39) L. J. Wittenberg, R. H. Steinmeyer
The Solubility of Pu(VI) Carbonate in Lithium Acid Carbonate
J. inorg. nucl. Chem. 24 (1962) 1015

- 40) U. Benedict, C. Sari
Studies on the Ternary System $\text{UO}_2\text{-U}_3\text{O}_8\text{-PuO}_2$
Eur 4136 e
- 41) U. Benedict
X-Ray-Study of $(\text{U, Pu})_3\text{O}_8$
Journal of Nuclear Materials 35 (1970) 356
- 42) H. A. C. McKay, J. S. Nairn, M. B. Waldron
The Chemistry and Metallurgy of Neptunium
Proceedings of the 2nd International Conference on the Peaceful Uses of
Atomic Energy, Geneva 1958
Session C-10 P/304
- 43) K. W. Bagnall, J. B. Laidler
Neptunium and Plutonium Trioxide Hydrates
J. Chem. Soc. 2699 (1966)
- 44) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Transurane, Teil C
Verlag Chemie
- 45) C. Musikas, J. H. Burns
Structure and Bonding in Complexes Containing the NpO_2^+ and NpO_2^{2+} Ions
Transplutonium 1975
- 46) J. S. Coleman, T. K. Keenan, L. H. Jones, W. T. Carnall, R. A. Penneman
Preparation and Properties of Americium(VI) in Aqueous Carbonate Solutions
, Inorg. Chemistry 1 (1963) 58
- 47) W. W. Schulz
The Chemistry of Americium
TID-26971 (1976)
- 48) L. B. Asprey, S. E. Stephanou, R. A. Penneman
Hexavalent Americium
J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 5715
- 49) S. E. Stephanou, R. A. Penneman
Observations on Curium Valence States. A Rapid Separation of Americium
and Curium
J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3701

- 50) J. D. Navratil, W. W. Schulz
Actinide Separations, Chapter 12
ACS Symposium Series 117
- 51) L. B. Werner, I. Perlman
The Pentavalent State of Americium
J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 495
- 52) T. K. Keenan, F. H. Kruse
Potassium Double Carbonates of Pentavalent Neptunium, Plutonium and Americium
Inorganic Chemistry Vol. 3, No. 9 (1964) 1231
- 53) J. P. Nigon, R. A. Penneman, E. Staritzky, T. K. Keenan, L. B. Asprey
Alkali Carbonates of Np, Pu and Am(V)
J. Phys. Chem 58 (1954) 403
- 54) G. N. Yakovlev, D. S. Gorbenko-Germanov
Coprecipitation of Am(V) with Double Carbonates of Uranium(VI) or Plutonium(VI) with Potassium
Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, August 1955
Vol. 7 P/677
- 55) G. A. Burney
Separation of Americium from Curium by Precipitation of $K_3AmO_2(CO_3)_3$
Nuclear Applications Vol. 4 April 1968
- 56) Privatmitteilung Gert Dieter Werner
- 57) C. Keller
The Chemistry of the Transuranium Elements
Verlag Chemie (1971)
- 58) E. Yanir, M. Givon, Y. Marcus
Higher Oxidation States of Am in Phosphate Solution
Inorg. Nucl. Chem. Letters Vol. 5 (1969) 369
- 59) F. Weigel, G. Hoffmann
The Phosphates and Arsenates of Hexavalent Actinides
Journal of the Less Common Metals 44 (1976) pp 99

- 60) R. Fischer
Über Arsenate und Phosphate von Pu(VI)
Diplomarbeit , München 1980
- 61) Privatmitteilung D. Lawaldt
- 62) J. K. Dawson, E. Wait, K. Alcock, D. R. Chilton
Some Aspects of the System Uranium Trioxide- Water
J. Chem. Soc. (1956) 3531
- 63) E. Schwarzmann, O. Glemser
Die Art der Wasserbindung im System Urantrioxid-Wasser
Z. Anorg. Allg. Chemie 315 (1962) 305
- 64) E. H. P. Cordfunke, P. C. Debets
Preparation and Properties of a New Monohydrate of Uranium Trioxide
 $\epsilon\text{-UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
J. inorg. nucl. Chem. Vol. 26 (1964) 1671
- 65) R. G. Robins
Hydrolysis of Uranyl Nitrate Solutions at Elevated Temperatures
J. inorg. nucl. Chem. Vol. 28 (1966) 119
- 66) H. R. Hoekstra, S. Siegel
The Uranium Trioxide-Water System
J. inorg. nucl. Chem Vol. 35 (1973) 761
- 67) P. C. Debets, B. O. Loopstra
On the Uranates of Ammonium-II
J. inorg. nucl. Chem Vol. 25 (1963) 945
- 68) D. Cohen
Oxides of Neptunium(V) and Neptunium(VI) from Molten Salts
Inorganic Chemistry Vol. 2, No. 4 (1963) 866
- 69) A. A. Tschaichorsky
Formation of Neptunate 2-Ion in Alkaline Solutions
Radiokhimiya 17(6) (1975) 919
- 70) J. M. Cleveland
Identification of the Plutonyl(VI) Compound Precipitated from Ammonium Hydroxide and Pyridine Solutions
Inorg. Nucl. Chem. Letters Vol. 6 (1970) 535
- 71) P. Demmer
Zur Kenntnis einiger Sulfate des dreiwertigen Urans
Diplomarbeit, München 1975

- 72) D. M. Gruen, W. C. Koehler, J. J. Katz
Higher Oxides of the Lanthanide Elements, Terbium Dioxide
J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 1475
- 73) G. H. Moulton
Decomposition Products of Plutonylnitrate and Plutoniumoxalate
LA-172 (1944)
- 74) LA Technical Series
The Chemistry of Uranium and Plutonium
LA-1100 (1950)
- 75) G. Malinin
Evaluation of the Thermodynamic Stability of Np(VI) and Pu(VI) Oxides
Radiokhimiya 19(6) (1977) 829
- 76) W. H. Zachariasen
Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements I. New Structures
Acta cryst. 16 (1963) 993
- 77) P. C. Pebets
The Structure of β - UO_3
Acta cryst. 21 (1966) 589
- 78) R. Engmann, P. M. de Wolff
The Crystal Structure of γ - UO_3
Acta cryst. 16 (1963) 993
- 79) H. Hoekstra, S. Siegel, E. Gebert
On the Unit Cell of δ - UO_3
J. inorg. nucl. Chem., Vol. 28 (1966) 2065
- 80) D. E. Connolly
A New Interpretation of the X-Ray Diffraction Pattern of Mallinckrodt UO_3
Acta cryst. 12 (1959) 949
- 81) H. R. Hoekstra, S. Siegel
The Uranium-Oxygen System U_3O_8 - UO_3
J. inorg. nucl. Chem Vol. 18 (1961) 154
- 82) H. R. Hoekstra, S. Siegel
Interpretation of the X-Ray Powder Pattern of β - UO_3
J. inorg. nucl. Chem Vol. 26 (1964) 1468

- 83) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Uran
Ergänzungsband C 2
Verlag Chemie
- 84) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Transurane
Teil C, Verbindungen
Verlag Chemie
- 85) W. M. Latimer
Oxidation Potentials
Prentice-Hall, INC. , 1953
- 86) Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Uran
Ergänzungsband C 1
Verlag Chemie
- 87) Landolt-Börnstein
Physik. -chem. Tabellen
Springer Verlag 1923
- 88) R. C. Weast
Handbook of Chemistry and Physics
CRC Press, 1977
- 89) W. T. Carnall
Mitteilung an F. Weigel
- 90) E. H. P. Cordfunke, B. O. Loopstra
Sodium Uranates
Preparation and Thermochemical Properties
J. inorg. nucl. Chem. 33 (1971) 2427
- 91) C. J. Toussaint, A. Avogadro
Concerning Uranate Formation in Alkali Nitrate Melts
J. inorg. nucl. Chem. 36 (1974) 781
- 92) C. Keller, L. Koch, K. H. Walter
Die Reaktion der Oxide der Transurane mit Alkalioxiden - I
J. inorg. nucl. Chem. 27 (1965) 1205

- (93) F. H. Getman, F. Daniels
Outlines of Physical Chemistry
John Wiley and Sons, Inc. 1943

Lebenslauf

Reinhard Marquart

23. 8. 1953	geboren in München
1959 - 1963	Schwind-Schule München
1963 - 1972	Rupprecht Gymnasium München (Mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig)
23. 6. 1972	Abitur
1.7. 1972 - 30. 9. 1973	Dienstzeit bei der Deutschen Bundeswehr als Wehrpflichtiger
WS 1973/74- WS 1978/79	Studium der Chemie, Fachrichtung Diplom an der Ludwig - Maximilians - Universität München
29. 4. 1976	Diplom - Vorprüfung
11. 5. 1978	Diplom - Hauptprüfung
Juni 1978- Feb. 1979	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. F. Weigel.
Mai 1979- Mai 1981	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. F. Weigel Radiochemische Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München

